

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 1 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 6 1 9 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 1 9 0 8]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04419

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 福井 康太

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

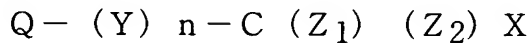
【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

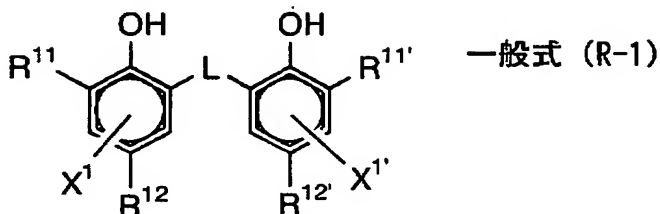
【請求項 1】 支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 40 モル%～100 モル%であり、該還元剤として下記の一般式 (R-1) で表される化合物を含み、かつ、下記一般式 (H) で表される化合物を含有し、一般式 (H) の化合物／一般式 (R-1) の化合物のモル比が 0.2 以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (H)



一般式 (R-1)

【化 1】



一般式 (H) 中、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、Z₁ および Z₂ はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。

一般式 (R-1) において、R¹¹ および R^{11'} は各々独立に炭素数 1～20 のアルキル基を表す。R¹² および R^{12'} は各々独立に炭素数 2～20 のアルキル基を表す。L は -S- 基または -CHR¹³- 基を表す。R¹³ は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。X¹ および X^{1'} は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【請求項 2】 支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 40 モル%～100 モル%であり、該

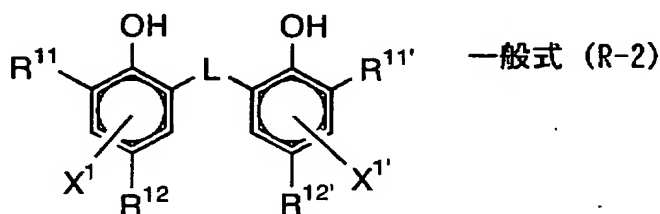
還元剤として下記の一般式 (R-2) で表される化合物を含み、かつ、下記一般式 (H) で表される化合物を含有し、一般式 (H) の化合物／一般式 (R-2) の化合物のモル比が 0.15 以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (H)



一般式 (R-2)

【化 2】



一般式 (H) 中、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、Z₁ および Z₂ はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。

一般式 (R-2) において、R¹¹ および R^{11'} は炭素数 1～20 のアルキル基でベンゼン環と結合する炭素はメチル基あるいは分岐していない 1 級炭素である基を表す。R¹² および R^{12'} は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基または -CH(R¹³)- 基を表す。R¹³ は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。X¹ および X^{1'} は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【請求項 3】 前記一般式 (R-1) の化合物において、R¹¹ および R^{11'} が炭素数 3～15 の 2 級または 3 級のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記一般式 (H) の化合物において、Q が環構成原子として窒素原子を含み、硫黄原子を含まないヘテロ環基であることを特徴とする請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 該感光性ハロゲン化銀の平均沃化銀含量が 90 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の熱

現像感光材料。

【請求項 6】 現像促進剤を含有することを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 波長 350 nm～450 nm にピーク強度を持つ光で、1 mW/mm²以上の照度を有するように露光されることを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】 波長 390 nm～430 nm に発光ピーク強度を有する半導体レーザーで露光されることを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 特性曲線のガンマが 2 から 5 の範囲であることを特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。特に医療診断用途に適した熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これらの熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に供給することができる。

【0003】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムは、一般的にドライシルバータイプの熱現像感光材料として知られている（例えば、特許文献 1，2、非特許文献 1

参照。))。

ドライシルバートタイプの熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例えば、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 80℃ 以上）に加熱され、還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。

【0004】

一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質で冷黒調の画像色調であるうえ、診断精度を高めるためには画像階調が適切であることが、重要な特性として要求されている。画像階調は一般に特性曲線（露光量の対数と濃度のプロット）における勾配であるガンマによって表される。本願では次式で表されるような光学濃度 2.0 と 0.25 の間の勾配で記述する。

ガンマ = (光学濃度 2.0 - 光学濃度 0.25) / (対数(被り濃度 + 光学濃度 2.0 を与える露光量) - 対数(被り濃度 + 光学濃度 0.25 を与える露光量))

【0005】

医療診断用画像としては、ガンマは 2 から 5 が好ましく、特に好ましくは 2 ~ 4 である。ガンマがこの範囲より小さすぎると画像が不鮮明になり、またこの範囲より大きすぎると微細な信号が飛んでしまうため、いずれにしても診断精度が落ちる。

【0006】

また、ドライシルバートタイプの熱現像感光材料は、従来の処理液を用いるハロゲン化銀感光材料と比較して、処理後サンプルの画像保存性が悪く、特に光に対する安定性が悪く、改良が望まれている。この光に対する安定性を改良する手段として、有機銀塩をコンバージョンすることで形成したヨウ化銀を利用する方法

が開示されているが、これらの方法では、低感度のため実用に耐えるものではなかった（例えば、特許文献3、4、7参照。）。また、有機ポリハロゲン化合物が上記の一般の熱現像感光材料においてかぶり防止剤や画像安定化剤として用いることが知られているが、ヨウ化銀乳剤を用いた場合には低感度のため、十分な量のポリハロゲン化合物を用いることができなかった。

【0007】

ヨウ化銀含率が6モル%～36モル%の感光性ハロゲン化銀を用いた熱現像感光材料が知られている（例えば、特許文献5参照。）。赤外増感することによって、赤外光感度を高めた熱現像感光材料が開示されている。

【0008】

近年、画像情報がデジタル化され、保存され、必要によっては画像処理され、ネットワークで送信され必要な場所で感光材料にレーザー出力される画像形成システムが特に医療分野で広がってきている。

レーザー光源として、アルゴン、ヘリウム-ネオン、ヘリウム-カドミウム等のコヒーレント光が用いられている。最近では半導体レーザーの普及が著しい。しかしながら、これらのレーザー管は、いずれも寿命が短く、高圧電源の専用のドライバーを用いる必要があり、大型化を免れない等の欠点を有している。また、半導体レーザーの短所としては、これまでは発光波長が650nm以上の長波長のため、この領域に感光性を持たせたハロゲン化銀写真感光材料は、分光増感色素が不安定で、保存安定性に劣り、保存中にカブリや減感しやすい問題を有していた。

ここにきて、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。従って、青色レーザーに対応した高感度の熱現像レーザー光記録材料が求められ、対応する材料が特許文献に開示されているが（例えば特許文献6参照。）、まだ感度が低くこれらの要求に応えることができない。また、前述の特許文献5に開示されている

熱現像感光材料も青色レーザー露光に対しては全く低感度であり、適用することができない。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号公報

【特許文献 2】

米国特許 3 4 5 7 0 7 5 号公報

【特許文献 3】

米国特許 6 1 4 3 4 8 8 号公報

【特許文献 4】

欧州特許 0 9 2 2 9 9 5 号公報

【特許文献 5】

特開平 8 - 2 9 7 3 4 5 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 0 - 3 0 5 2 1 3 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 1 - 1 0 0 3 5 6 号公報

【非特許文献 1】

D. クロスタボーア (Klosterboer) 著、「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」 (イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年)

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の上記問題点を解決することを課題としている。より具体的には、本発明が解決しようとする課題は、医療画像用などに用いるための感光材料であって、診断に最適な階調の画像が得られ、画像の保存性が改良された熱現像感光材料を提供することである。特に、青色レーザー光による露光に適した

高感度の熱現像感光材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者の上記課題は、下記の本発明の熱現像画像記録材料、およびそれを用いた画像形成方法によって達成された。

【0012】

(1) 支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が40モル%～100モル%であり、該還元剤として下記の一般式(R-1)で表される化合物を含み、かつ、下記一般式(H)で表される化合物を含有し、一般式(H)の化合物／一般式(R-1)の化合物のモル比が0.2以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

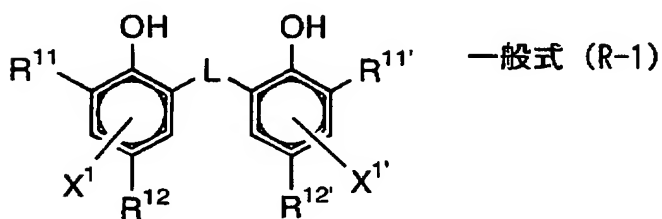
一般式(H)



一般式(R-1)

【0013】

【化3】



【0014】

一般式(H)中、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

一般式(R-1)において、R¹¹およびR^{11'}は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。R¹²およびR^{12'}は各々独立に炭素数2～20のアルキル基を表す。Lは-S-基または-CHR¹³-基を表す。R¹³は水素原子または炭素

数 1～20 のアルキル基を表す。X¹および X^{1'} は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

(2) 支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 40 モル%～100 モル%であり、該還元剤として下記的一般式 (R-2) で表される化合物を含み、かつ、下記一般式 (H) で表される化合物を含有し、一般式 (H) の化合物／一般式 (R-2) の化合物のモル比が 0.15 以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

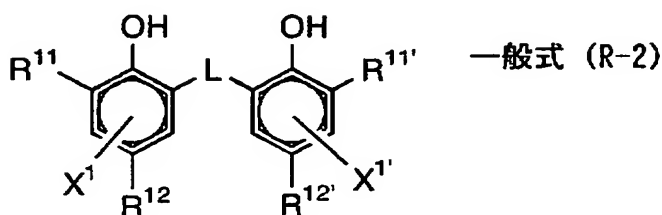
一般式 (H)



一般式 (R-2)

【0015】

【化 4】



【0016】

一般式 (H) 中、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、Z₁ および Z₂ はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。

一般式 (R-2) において、R¹¹ および R^{11'} は炭素数 1～20 のアルキル基でベンゼン環と結合する炭素はメチル基あるいは分岐していない 1 級炭素である基を表す。R¹² および R^{12'} は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基または -CHR¹³- 基を表す。R¹³ は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。X¹ および X^{1'} は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0017】

(3) 前記一般式 (R-1) の化合物において、 R^{11} および $R^{11'}$ が炭素数 3 ～ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であることを特徴とする (1) に記載の熱現像感光材料。

(4) 前記一般式 (H) の化合物において、Q が環構成原子として窒素原子を含み、硫黄原子を含まないヘテロ環基であることを特徴とする (2) に記載の熱現像感光材料。

(5) 該感光性ハロゲン化銀の平均沃化銀含量が 90 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする (1) ～ (4) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(6) 現像促進剤を含有することを特徴とする (1) ～ (5) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(7) 波長 350 nm ～ 450 nm にピーク強度を持つ光で、 1 mW/mm^2 以上の照度を有するように露光されることを特徴とする (1) ～ (6) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(8) 波長 390 nm ～ 430 nm に発光ピーク強度を有する半導体レーザーで露光されることを特徴とする (1) ～ (7) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(9) 特性曲線のガンマが 2 から 5 の範囲であることを特徴とする (1) ～ (7) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 熱現像画像記録材料

(有機銀塩)

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒 (感光性ハロゲン化銀の潜像など) 及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は還元できる銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。

【0019】

このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号 00

48～0049、欧州特許第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩が好ましく、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。

有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0020】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でよく、針状、りん片状が好ましく、特にりん片状が好ましい。

本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした（ c は b と同じであってもよい。）とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0021】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 \bar{x} （平均）としたとき、 $\bar{x} \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq \bar{x} \geq 1.5$ 、より好ましくは $2.0 \geq \bar{x} \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq \bar{x} < 1.5$ である。

【0022】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0023】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。

測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩を市販で得られるレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置で測定することができる。

【0024】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【0025】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1モルに対し0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないことが望ましい。

【0026】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1～5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは0.5～3 g/m²である。

【0027】

(還元剤)

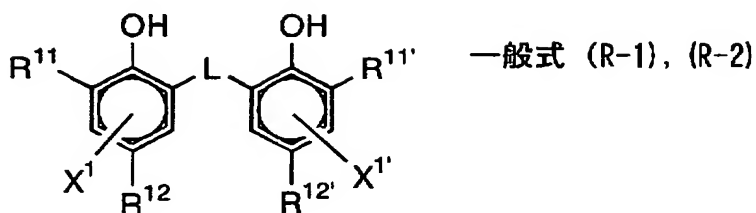
本発明に用いられる還元剤は、下記一般式(R-1)、(R-2)で表される化

合物である。

一般式 (R-1) と (R-2) は、下記の共通一般式で表され、異なる部分を以下に説明する。

【0028】

【化5】



【0029】

一般式 (R-1) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に炭素数 2 ~ 20 のアルキル基を表す。 L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

一般式 (R-2) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基でベンゼン環と結合する炭素原子はメチル基あるいは分岐していない 1 級炭素である基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0030】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$

一般式 (R-1) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミ

ド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

一般式 (R-2) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、ベンゼン環と結合する炭素はメチル基あるいは分岐していない 1 級炭素である基を表す。アルキル基の置換基は特に限定されることはなく、好ましい置換基は一般式 (R-1) におけると同様である。

【0031】

2) R^{12} および $R^{12'}$

一般式 (R-1) においては、 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に炭素数 2 ~ 20 のアルキル基を表し、メチル基は除かれる。

一般式 (R-2) においては、 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0032】

3) X^1 および $X^{1'}$

X^1 および $X^{1'}$ は、一般式 (1)、(2) のいずれにおいても各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0033】

4) L

一般式 (R-1)、(R-2) 共に、L は -S- 基または -CH R^{13} - 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、ス

ルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0034】

5) 好ましい置換基

一般式(R-1)においては、 R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0035】

一般式(R-1)においては、 R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数2～20のアルキル基であり、具体的にはエチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0036】

一般式(R-2)においては、 R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは直鎖のメチル基、エチル基、プロピル基であり、特に好ましくはメチル基である。

一般式(R-2)においては、 R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0037】

一般式(R-1)、(R-2)共に、 X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、

ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

一般式 (R-1)、(R-2) 共に、L は好ましくは $-\text{CHR}^{13}-$ 基である。

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $\text{R}^{12'}$ は好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R^{13} が炭素数 1 ~ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、 R^{12} および $\text{R}^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数 1 ~ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

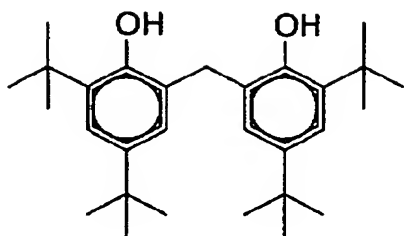
【0038】

以下に本発明の一般式 (R-1) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

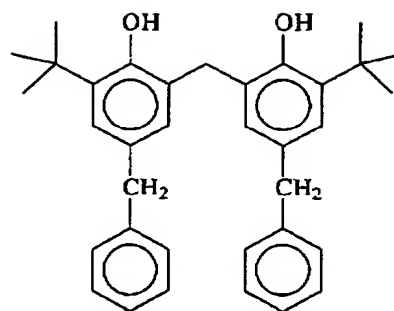
【0039】

【化 6】

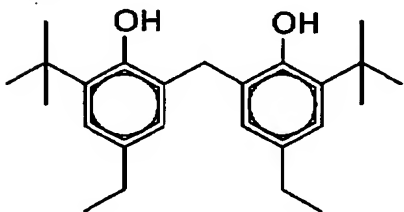
(1-1)



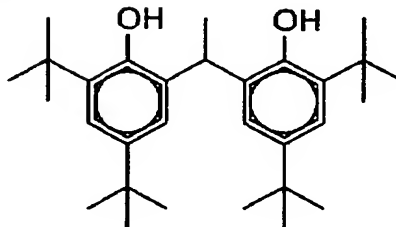
(1-2)



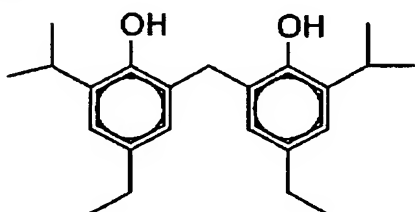
(1-3)



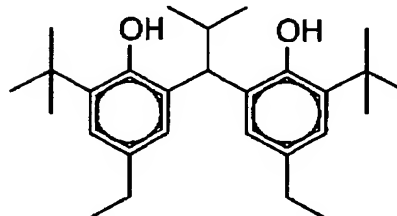
(1-4)



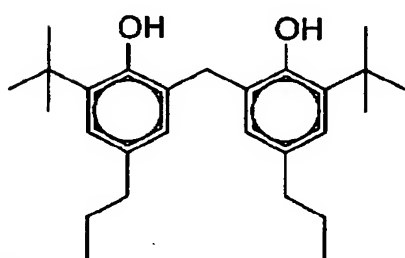
(1-5)



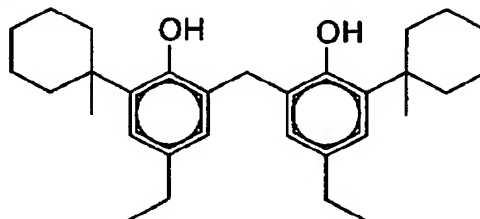
(1-6)



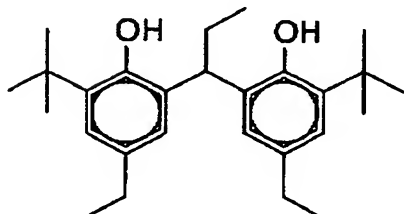
(1-7)



(1-8)



(1-9)



【0040】

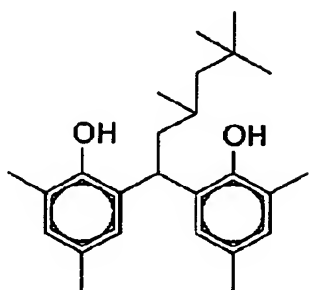
以下に本発明の一般式（R-2）で表される化合物の具体例を示すが、本発明

はこれらに限定されるものではない。

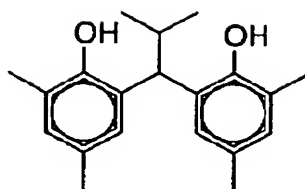
【0041】

【化7】

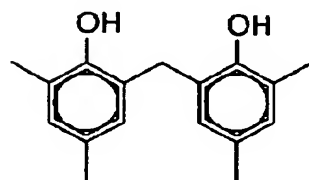
(2-1)



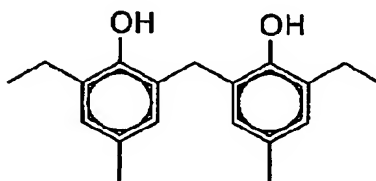
(2-2)



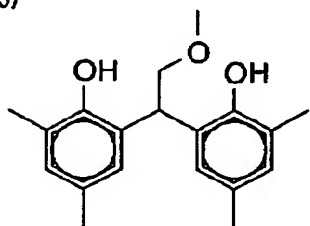
(2-3)



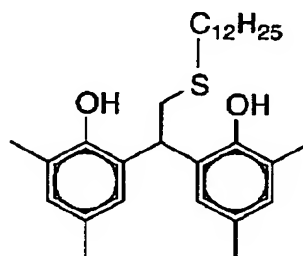
(2-4)



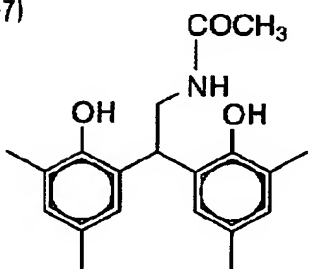
(2-5)



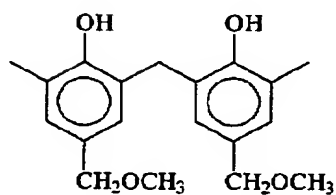
(2-6)



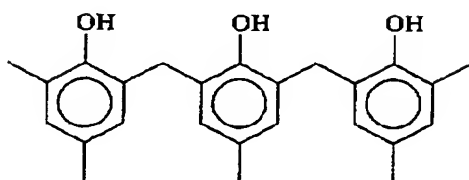
(2-7)



(2-8)



(2-9)



【0042】

本発明において一般式 (R-1) で表される化合物の添加量は、0.01～2.0 g/m²であることが好ましく、0.1～1.5 g/m²であることがより好ましい。

一般式 (H) で表されるの化合物の添加量／一般式 (R-1) で表される化合物の添加量の比率は、モル比で0.2以上であり、好ましくは0.2～1.0、より好ましくは0.25～0.8である。

【0043】

本発明において一般式 (R-2) で表される化合物の添加量は、0.01～2.0 g/m²であることが好ましく、0.1～1.5 g/m²であることがより好ましい。

一般式 (H) で表されるの化合物の添加量／一般式 (R-2) で表される化合物の添加量の比率は、モル比で0.15以上であり、好ましくは0.15～1.0、より好ましくは0.2～0.8である。

【0044】

一般式 (R-1) と (R-2) で表される化合物は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0045】

また、固体微粒子分散法としては、一般式 (R-1) と (R-2) で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイ

ソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物) などのアニオン性界面活性剤) を用いてもよい。水分散物には防腐剤 (例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩) を含有させることができる。

【0046】

特に好ましいのは、固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.05\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【0047】

(現像促進剤)

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式 (I)、特願2001-074278号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して $0.1 \sim 20$ モル% の範囲で使用され、好ましくは $0.5 \sim 10$ モル% の範囲で、より好ましくは $1 \sim 5$ モル% の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【0048】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

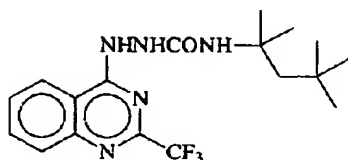
以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限

定されるものではない。

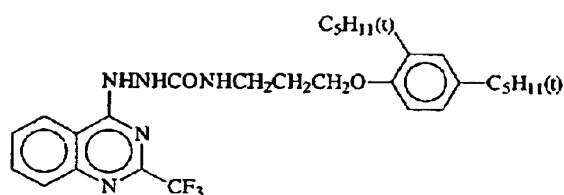
【0049】

【化8】

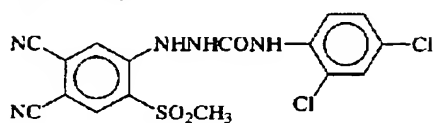
(A-1)



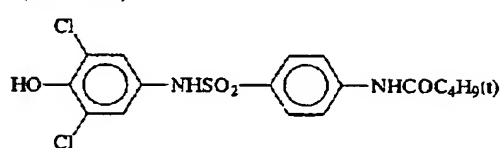
(A-2)



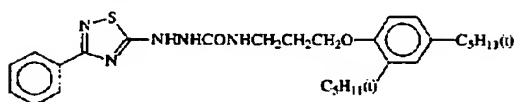
(A-3)



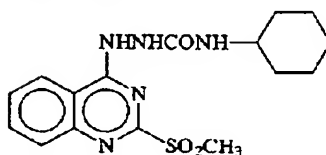
(A-4)



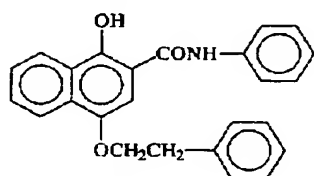
(A-5)



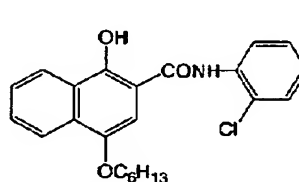
(A-6)



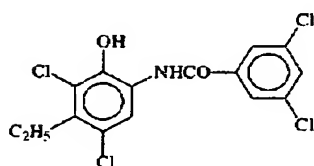
(A-7)



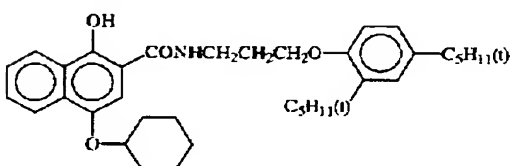
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0050】

(水素結合性化合物)

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級ア

ミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

【0051】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（A）で表される化合物である。

【0052】

【化9】



【0053】

一般式（A）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0054】

R²¹ないしR²³のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0055】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0056】

R²¹ないしR²³としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR²¹ないしR²³のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR²¹ないしR²³が同一の基である場合が好ましい。

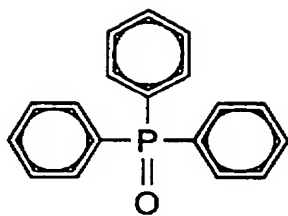
【0057】

以下に本発明における一般式(A)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

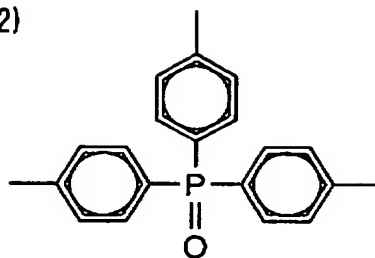
【0058】

【化 10】

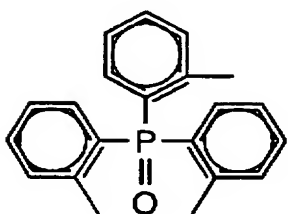
(A-1)



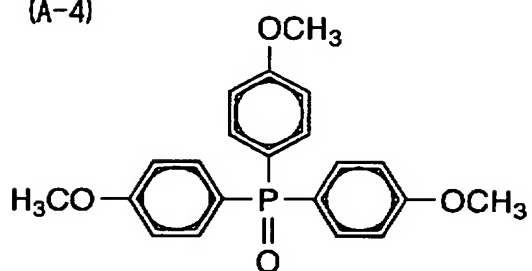
(A-2)



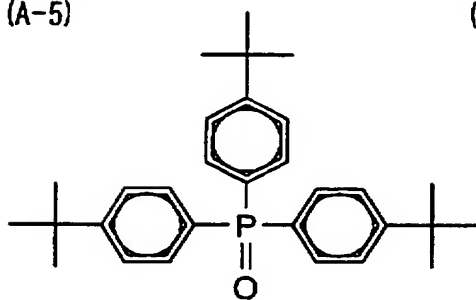
(A-3)



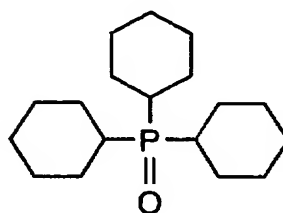
(A-4)



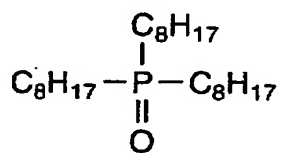
(A-5)



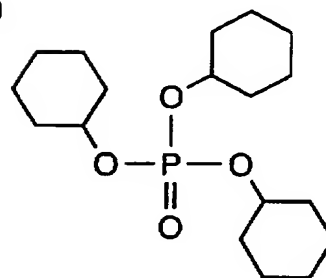
(A-6)



(A-7)



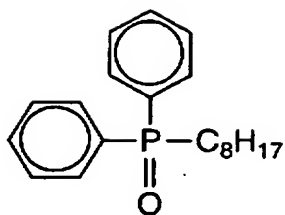
(A-8)



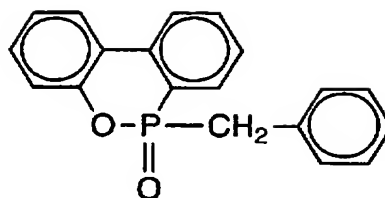
【0059】

【化 11】

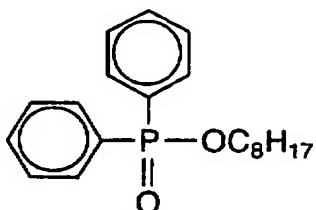
(A-9)



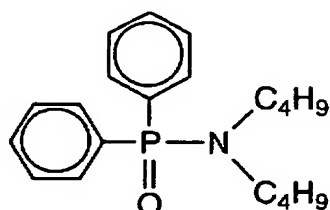
(A-10)



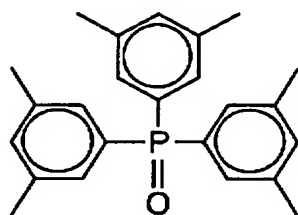
(A-11)



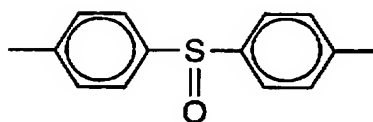
(A-12)



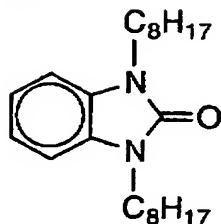
(A-13)



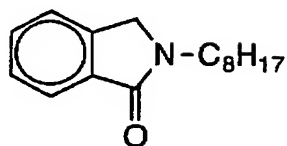
(A-14)



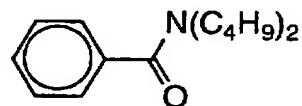
(A-15)



(A-16)



(A-17)



【0060】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

【0061】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式（A）の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

【0062】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【0063】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用するものが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【0064】

（感光性ハロゲン化銀）

1）ハロゲン化銀組成

【0065】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として40モル%以上100モル%以下の沃化銀を含む高沃化銀乳剤である。本発明のハロゲン化銀の一部は、直接遷移によって効率良く光を吸収する相を有することが好ましい。本発明の好ましい態様である350nm～450nmの露光波長においては、六方晶系のウルツァイト構造または立方晶系のジンクブレンド構造を有する高沃化銀構造が直接遷移によって効率良く光を吸収することは知られていた。しかしながらこのような吸収構造をもつハロゲン化銀は、従来は低感度であり写真工業的には利用価値の低いものとしてほとんど省みられなかった。

【0066】

本研究によれば、非感光性有機酸銀塩および熱現像剤を有する熱現像感光材料において、露光照度を1mW/mm²以上の大照度で短時間（1秒以下、好まし

くは 10^{-2} 秒以下、更に、好ましくは 10^{-4} 秒以下)露光することによって、このような高沃化銀感光材料で高感度・高鮮鋭度を達成することができることが分かった。

また本研究によれば、このときのハロゲン化銀の平均粒子サイズは80 nm以下であることが好ましい。好ましくは、ハロゲン化銀の平均粒子サイズは、5 nm～80 nm、より好ましくは5 nm～60 nmである。最も好ましくは5 nm以上40 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の体積と同体積の球に換算したときの直径をいう。

【0067】

本発明のハロゲン化銀の沃化銀含量のより好ましい範囲は、70モル%以上100モル%以下、さらに好ましくは90モル%以上100モル%以下である。高沃化銀含量になるほど本発明の効果は明瞭に発揮される。

【0068】

本発明のハロゲン化銀が直接遷移の光吸収を持っているかどうかは、400 nm～430 nm付近に直接遷移に起因する励起子吸収が見られることで容易に区別することができる。

【0069】

このような直接遷移光吸収型高沃化銀相は、単独で存在してもかまわないが、臭化銀乳剤、塩化銀乳剤、または沃臭化銀乳剤、沃塩化銀およびこれらの混晶のような350 nm～450 nmの波長域において間接遷移吸収を示すハロゲン化銀に接合して存在することも好ましく用いられる。

【0070】

露光波長としては、好ましくは350 nm～450 nmであり、より好ましくは370 nm～440 nmであり、特に好ましくは390 nm～430 nmである。

【0071】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチ・ディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。具体的には有機酸銀に水溶性ハ

ロゲン塩を反応させて有機酸銀の一部をハロゲン化銀に変えるコンバージョン法、有機酸と水溶性銀塩を反応させる間にハロゲン化銀を混合し有機酸銀粒子の中にハロゲン化銀を取り込む方法、あるいは有機酸銀粒子とハロゲン化銀粒子を予め調製してから混合する方法がある。本発明では、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いるのが好ましい。また、特開平11-119374号の段落番号0217～0224に記載されている方法、特願平11-98708号、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

【0072】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い $\{100\}$ 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数 $\{100\}$ 面の比率は増感色素の吸着における $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0073】

2) 重金属

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0074】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要

ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0075】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0076】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0077】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感などのカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程の前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0078】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量%を添加した後から開始してもよく、98 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量%添加した後が特に好ましい。

【0079】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんど

が粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄（II）の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0080】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【0081】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【0082】

3) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0083】

4) 増感色素

本発明の感光性ハロゲン化銀には増感色素を用いて増感しても良い。本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハ

ロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0084】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0085】

5) 化学増感

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II)，(III)，(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0086】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5～8、pAg としては 6～11、温度としては 40～95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0087】

6) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1 電子酸化されて 1 電子酸化体が後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。

1 電子酸化されて 1 電子酸化体が後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ 1～5 から選ばれる化合物である。

【0088】

本発明に用いられる 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ 1～5 から選ばれる化合物である。

【0089】

(タイプ 1) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

【0090】

(タイプ 2) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲ

ン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

【0091】

(タイプ3) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0092】

(タイプ4) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0093】

(タイプ5) $X-Y$ で表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き $X-Y$ 結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0094】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。

より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。

【0095】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。

タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上(好ましくは3電子以上)の電子を放出し得る化合物である。言い換えればさらに2電子以上(好ましくは3電子以上)酸化され得る化合物である。

【0096】

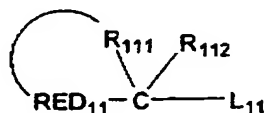
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

【0097】

一般式(A)

【化12】

一般式(A)

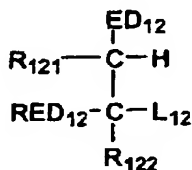


【0098】

一般式(B)

【化13】

一般式(B)



【0099】

一般式(A)においてRED₁₁は1電子酸化され得る還元性基を表し、L₁₁は脱離基を表す。

R₁₁₂は水素原子または置換基を表す。

R₁₁₁は炭素原子(C)およびRED₁₁と共に、特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

ここに特定の5員もしくは6員の環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。

【0100】

一般式(B)においてRED₁₂は1電子酸化され得る還元性基を表し、L₁₂は、脱離基を表す。

R_{121} および R_{122} は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 ED_{12} は電子供与性基を表す。

一般式 (B) において R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0101】

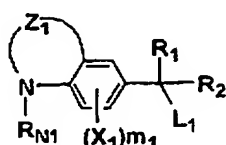
これら化合物は一般式 (A) または一般式 (B) の、 RED_{11} または RED_{12} で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_{11} または L_{12} を結合開裂反応により離脱することで、即ち C (炭素原子) - L_{11} 結合または C (炭素原子) - L_{12} 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

【0102】

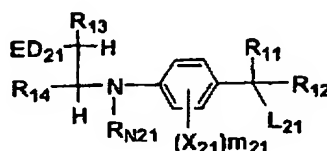
一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

【化 14】

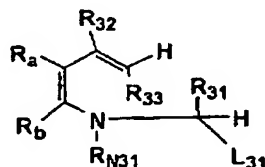
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0103】

一般式 (1) において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の 2 つの炭素原子と共に 6 員環を形成し得る原子団を表し、 R_1 、 R_2 、 R_{N1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_1 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_1 は 0 ~ 3 の整数を表し、 L_1 は脱離基を表す。

一般式 (2) において ED_{21} は電子供与性基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_{21} はベンゼン環に置換可能

な置換基を表し、 m_{21} は0～3の整数を表し、 L_{21} は脱離基を表す。

R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

一般式(3)において R_{32} 、 R_{33} 、 R_{31} 、 R_{N31} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 L_{31} は脱離基を表す。

但し、 R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。

【0104】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に L_1 、 L_{21} 、または L_{31} を結合開裂反応により離脱することで、即ちC(炭素原子)– L_1 結合、C(炭素原子)– L_{21} 結合、またはC(炭素原子)– L_{31} 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0105】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において RED_{11} で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述する R_{111} と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。

例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン

環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上 RED₁₁は1価基名として記述する)。

これらは置換基を有していてもよい。

【0106】

置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0107】

一般式(A)において L₁₁は、RED₁₁で表される還元性基が1電子酸化された

後に初めて結合開裂により脱離し得る脱離基を表し、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。

【0108】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしては具体的にアルカリ金属イオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+)、アルカリ土類金属イオン (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+})、重金属イオン (Ag^+ 、 $Fe^{2+/3+}$)、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

L_{11} がシリル基を表す時、シリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、ここにアルキル基とはメチル、エチル、ベンジル、*t*-ブチル基等が、またアリール基とはフェニル基などが挙げられる。

【0109】

L_{11} がトリアリールホウ素アニオンを表す時、アリール基として好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基で、置換基としては RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

L_{11} がトリアルキルスタニル基またはトリアルキルゲルミル基を表す時、ここにアルキル基とは炭素数1~24の、直鎖、分岐、または環状のアルキル基で、置換基を有していてもよく、置換基としては RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

【0110】

L_{11} が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに置換基を有していてもよい。

置換基としては RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

但し、 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子またはアルキル基を表すことはない。

RC_1 、 RC_2 、 RC_3 として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、*N*-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1, 3-ジチオラン-2-イル基、1, 3-ジチアン-2-イル基、*N*-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、*N*-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

【0111】

- $CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基として好ましくは、トリチル基、トリ- (*p*-ヒドロキシフェニル) メチル基、1, 1-ジフェニル-1- (*p*-ジメチルアミノフェニル) メチル基、1, 1-ジフェニル-1- (メチルチオ) メチル基、1-フェニル-1, 1- (ジメチルチオ) メチル基、1, 3-ジチオラン-2-イル基、2-フェニル-1, 3-ジチオラン-2-イル基、1, 3-ジチアン-2-イル基、2-フェニル-1, 3-ジチアン-2-イル基、2-メチル-1, 3-ジチアン-2-イル基、*N*-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、2-メチル-3-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、*N*-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基、1, 1-ジフェニル-1-ジメチルアミノメチル基、1, 1-ジフェニル-1-モルホリノメチル基等が挙げられる。

また、- $CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基が、 RC_1 、 RC_2 、 RC_3 についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式 (A) から L_{11} を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0112】

一般式 (A) において R_{112} は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。 R_{112} が炭素原子に置換可能な置換基を表す時、ここに置換基とは具体的に

、 RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。

但し R_{112} が L_{11} と同じ基を表すことはない。

【0113】

一般式(A)において R_{111} は炭素原子(C)および RED_{11} と共に、特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

ここに R_{111} が形成する特定の5員もしくは6員の環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。

ここにヒドロ体とは、芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)に内在する炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味し、ヘキサヒドロ体とは3つの炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味し、オクタヒドロ体とは4つの炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

【0114】

具体的には、単環の5員環の場合の例としてはピロール環、イミダゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環等が挙げられる。

6員環の単環の場合の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の芳香族環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体が挙げられ、例えばピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環等が挙げられる。

6員環の縮合環の場合の例としてはナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環等が挙げられる。

3 環性化合物の場合の例としてはカルバゾール環のテトラヒドロ体のテトラヒドロカルバゾール環やフェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。

【0115】

これらの環構造はさらに置換されていてもよく、その置換基の例としては RE_{D11} が有していてもよい置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

これらの環構造の置換基どおしがさらに連結して環を形成していてもよく、ここに新たに形成される環は非芳香族の炭素環またはヘテロ環である。

【0116】

次に本発明の一般式(A)で表される化合物の好ましい範囲を説明する。

一般式(A)において L_{11} は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

塩のカウンターイオンとして好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン)が最も好ましい。

【0117】

L_{11} が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。

この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、 L_{11} で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0118】

ここに塩基とは、具体的に約 1 ～ 約 10 の pKa を示す酸の共役塩基である。

例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート($-COO^-$)、サルフェート($-SO_3^-$)、またはアミノキシド($>N^+(O^-)-$)などが挙げられる。

好ましくは約 1 ～ 約 8 の pKa を示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、

サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。

これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)のRED₁₁、R₁₁₁、R₁₁₂の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

【0119】

L₁₁が水素原子を表す時、該水素原子と塩基部位は8個以下の原子団で連結されていることが好ましい。さらには5個以上、8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。

ここで連結原子団としてカウントされるのは、塩基部位の中心的原子（すなわちアニオンを有する原子または孤立電子対を有する原子）と該水素原子とを共有結合で連結する原子団であり、例えばカルボキシレートの場合には-C-O-の2原子がカウントされ、サルフェートの場合にはS-O-の2原子がカウントされる。

また、一般式(A)のCで表される炭素原子も、その数に加えられる。

【0120】

一般式(A)において、L₁₁が水素原子を表し、RED₁₁がアニリン類を表し、かつその窒素原子がR₁₁₁と6員の単環の飽和の環構造（ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、セレノモルホリン環など）を形成する時、該化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有することが好ましく、また同時に該化合物は分子内に内在する塩基部位を有し、その塩基部位と該水素原子とが8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。

【0121】

一般式(A)においてRED₁₁は、好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関してはテトラヒドロキノリニル基、テトラヒドロキ

ノキサリニル基、テトラヒドロキナゾリニル基、インドリル基、インドレニル基、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ベンゾチアゾリニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾイミダゾリニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。

ここでRED₁₁がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの電子供与性基(電子供与性基の数は、好ましくは4つ以下であり、より好ましくは1～3つ)を有していることが好ましい。

ここに電子供与性基とは即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など)である。

ここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

RED₁₁がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0122】

一般式(A)において R_{112} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0123】

一般式(A)において R_{111} は好ましくは、炭素原子(C)および RED_{11} と共に、以下の特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団である。即ち、単環の5員環の芳香族環であるピロール環、イミダゾール環のテトラヒドロ体に対応するピロリジン環、イミダゾリジン環等や、単環の6員環の芳香族環であるピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体(例えば、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環など)や、縮合環の6員環の芳香族環であるナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環のテトラヒドロ体に対応する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環などや、3環性の芳香族環であるカルバゾール環のテトラヒドロ体であるテトラヒドロカルバゾール環や、フェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環などが挙げられる。

R_{111} が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環である。

【0124】

次に一般式(B)について詳しく説明する。

一般式(B)において RED_{12} 、 L_{12} は、それぞれ一般式(A)の RED_{11} 、 L_{11} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

但し、 RED_{12} は下記の環状構造を形成する場合以外は 1 価基であり、具体的には RED_{11} で記載した 1 価基名の基が挙げられる。

R_{121} および R_{122} は一般式(A)の R_{112} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 ED_{12} は電子供与性基を表す。

R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0125】

一般式(B)において ED_{12} で表される電子供与性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など)、およびこれら電子供与性基で置換されたアリール基(例えば p-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基、4-ヒドロキシナフチル基など)である。

ここで活性メチン基とは、 RED_{11} がアリール基を表すときの置換基として説明したものに同じである。

ED_{12} として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基(例えば p-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフ

エニル基、o, p-ジアルコキシフェニル基等)が好ましい。

【0126】

一般式(B)において R_{121} と RED_{12} 、 R_{122} と R_{121} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 R_{121} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、インダン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。

ED_{12} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、 ED_{12} は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。

R_{122} と R_{121} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

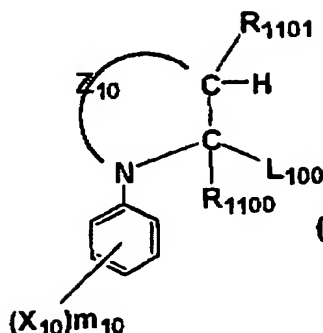
【0127】

本発明の一般式(A)で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式(10)～(12)で、また一般式(B)で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式(13)および(14)で表される。

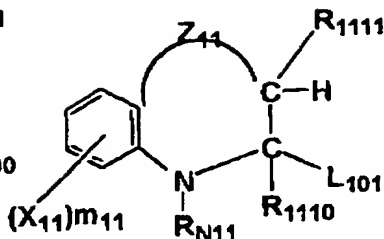
【0128】

【化 15】

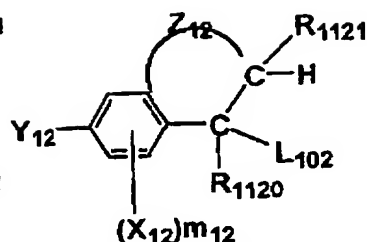
一般式 (10)



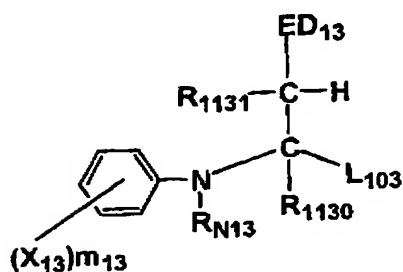
一般式 (11)



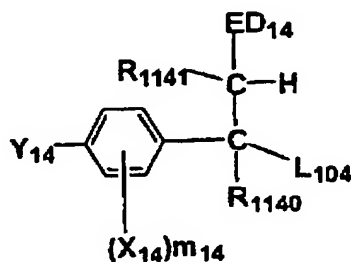
一般式 (12)



一般式 (13)



一般式 (14)



【0129】

一般式(10)～(14)において、L100、L101、L102、L103、L104は一般式(A)のL11に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

R1100とR1101、R1110とR1111、R1120とR1121、R1130とR1131、R1140とR1141は、それぞれ一般式(B)のR122とR121に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

ED13、ED14はそれぞれ一般式(B)のED12と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

X10、X11、X12、X13、X14はそれぞれベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m10、m11、m12、m13、m14はそれぞれ0～3の整数を表し、これらが複数の時、複数のX10、X11、X12、X13、X14は同じでも異なってもよい。

Y12およびY14はアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子

で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基(ピロリル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジノ基、モルホリノ基など)、ヒドロキシ基、アルコキシ基を表す。

【0130】

Z₁₀、Z₁₁、Z₁₂は、特定の環構造を形成しうる非金属原子団を表す。

Z₁₀が形成する特定の環構造とは、5員または6員の、単環もしくは縮合環の、含窒素芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体にあたる環構造で、具体的にはピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、などが例として挙げられる。

Z₁₁が形成する特定の環構造とは、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

Z₁₂が形成する特定の環構造とは、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0131】

R_{N11}、R_{N13}はそれぞれ水素原子、または窒素原子に置換可能な置換基である。

置換基としては具体的に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アシル基であり、好ましくはアルキル基、アリール基である。

【0132】

X₁₀、X₁₁、X₁₂、X₁₃、X₁₄で表されるベンゼン環に置換可能な置換基としては、一般式(A)のRED₁₁が有していてもよい置換基の例と同じものが具体例として挙げられる。

好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシル

アミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、ニトロ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基等である。

m_{10} 、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{13} 、 m_{14} は好ましくは0～2であり、さらに好ましくは0または1である。

【0133】

Y_{12} および Y_{14} は好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する5～6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基(特にジアルキルアミノ基)または窒素原子で置換する5～6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0134】

一般式(13)において R_{1131} と X_{13} 、 R_{1131} と R_{N13} 、 R_{1130} と X_{13} 、または R_{1130} と R_{N13} とが結合して、環状構造を形成していてもよい。

また一般式(14)において R_{1141} と X_{14} 、 R_{1141} と R_{1140} 、 ED_{14} と X_{14} 、または R_{1140} と X_{14} とが結合して、環状構造を形成していてもよい。

ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。一般式(13)において R_{1131} と X_{13} とが結合して環状構造を形成する場合、および R_{1131} と R_{N13} とが結合して環状構造を形成する場合は、環状構造を形成しない場合と同様に、一般式(13)で表される化合物の好ましい例である。

一般式(13)において R_{1131} と X_{13} とで形成される環状構造としては具体的に、インドリン環(この場合、 R_{1131} は単結合を表すことになる)、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、などが挙げられる。

特に好ましくはインドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

一般式(13)において R_{1131} と R_{N13} とで形成される環構造としては具体的に、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環、等が挙げられる。

特に好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

【0135】

一般式(14)において R_{1141} と X_{14} とが結合して環状構造を形成する場合、および ED_{14} と X_{14} とが結合して環状構造を形成する場合は、環構造を形成しない場合と同様に、一般式(14)で表される化合物の好ましい例である。

一般式(14)において R_{1141} と X_{14} とが結合して形成する環状構造としては、インダン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、インドリン環などが挙げられる。

ED_{14} と X_{14} とが結合して形成する環状構造としては、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロシンノリン環などが挙げられる。

【0136】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

L_1 、 L_{21} 、 L_{31} はそれぞれ独立に脱離基を表し、これは一般式(A)の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

X_1 、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、それぞれ独立に一般式(

A) の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げらる。

m_1 、 m_{21} は 0 ～ 3 の整数を表し、好ましくは 0 ～ 2 であり、より好ましくは 0 または 1 である。

【0137】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子または窒素原子に置換可能な置換基を表し、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式 (A) の RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0138】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。

置換基としては一般式 (A) において RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0139】

一般式 (1) において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の 2 つの炭素原子と共に 6 員環を形成し得る原子団を表す。

Z_1 が形成する 6 員環は、一般式 (1) のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、これらは置換基を有していてもよい。

置換基としては、一般式 (A) の R_{112} が置換基を表す時の例と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

【0140】

一般式(1)において Z_1 は好ましくは窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共にテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環を形成する原子団を表す。

【0141】

一般式(2)において ED_{21} は電子供与性基を表し、これは一般式(B)の ED_{12} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0142】

一般式(2)において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。

好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0143】

一般式(3)において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。

ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)および芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。

該芳香族環基は置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式(1)における X_1 が置換基を表す時に挙げた置換基と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

一般式(3)において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

【0144】

一般式(3)において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、

ドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここにR₃₂がヒドロキシ基を表す時、同時にR₃₃が電子求引性基を表す場合も好ましい例の1つである。

ここに電子求引性基とは、アシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味し、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0145】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴ってさらにもう1電子を放出し、言い換えればさらに1電子酸化され得る化合物である。

ここに結合開裂反応とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0146】

但し、タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上（好ましくは2～6つ、より好ましくは2～4つ）有する化合物である。
より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。

吸着性基の数は、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4が良い。吸着性基については後述する。

【0147】

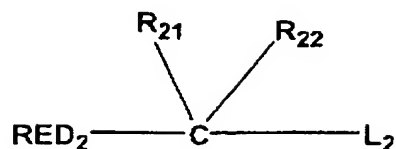
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

【0148】

一般式 (C)

【化 16】

一般式 (C)



【0149】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 RED_2 で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_2 を結合開裂反応により離脱することで、即ち C (炭素原子) - L_2 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を 1 つ放出し得る化合物である。

【0150】

一般式 (C) において RED_2 は一般式 (B) の RED_{12} と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。

L_2 は一般式 (A) の L_{11} について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。

なお L_2 がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。

R_{21} 、 R_{22} は水素原子または置換基を表し、これらは一般式 (A) の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

RED_2 と R_{21} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0151】

ここで形成される環構造とは、5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。

但し、該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。

置換基としては一般式 (A) の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。

環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当

する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられる。

【0152】

好ましくは、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0153】

次にタイプ 3 の化合物について説明する。

タイプ 3 の化合物は 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物であり、ここに結合形成過程とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0154】

タイプ 3 の化合物は好ましくは、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

【0155】

タイプ 3 の化合物が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体とはカチオンラジカル種であるが、そこからプロトンの脱離を伴って中性のラジカル種となる場合も在り得る。

この1電子酸化体(カチオンラジカル種もしくはラジカル種)が、同じ分子内に共存する炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位と反応し、炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合を形成して、分子内に新たな環構造を形成する。

その際同時に、もしくはその後、さらに1電子もしくはそれ以上の電子が放出される点にタイプ3の化合物の特徴がある。

【0156】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化された後にこの結合形成反応により新たに環構造を有するラジカル種を生成するが、このラジカル種から直接もしくはプロトンの脱離を伴って、さらに2電子目の電子が放出され、酸化される特徴を有している。

【0157】

タイプ3の化合物にはさらに、そうして生成した2電子酸化体その後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接、プロトンの異動に伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。

あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに、直接その2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。

【0158】

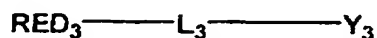
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0159】

一般式 (D)

【化17】

一般式 (D)



【0160】

一般式(D)において RED_3 は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 Y_3 は RED_3 が 1 電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。

L_3 は RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表す。

【0161】

一般式(D)において RED_3 は、一般式(B)の RED_{12} と同義の基を表す。

一般式(D)において RED_3 は、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED_3 として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0162】

ここで RED_3 がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも 1 つの電子供与性基を有していることが好ましい。

ここに電子供与性基とは、即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基、チオモルホリノ基など）である。

ここで活性メチン基とは、2 つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し

、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。

ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0163】

RED₃がアリアル基を表す時、そのアリアル基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0164】

一般式(D)においてY₃で表される反応性基が置換基を有する炭素-炭素2重結合または炭素-炭素3重結合を含む有機基を表す時、その置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数1～8）、アリアル基（好ましくは炭素数6～12）、アルコシカルボニル基（好ましくは炭素数2～8）、カルバモイル基、アシル基、電子供与性基などである。

ここに電子供与性基とは、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8）、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（好ましくは炭素数1～8）、アリアルアミノ基（好ましくは炭素数6～12）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数2～6）、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8）、アリアルチオ基（好ましくは炭素数6～12）、およびこれらの基を置換基に有するアリアル基（アリアル部分の炭素数は好ましくは6～12）である。

ヒドロキシ基がシリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる。

炭素-炭素2重結合部位および炭素-炭素3重結合部位の例としては、ビニル基

、エチニル基が挙げられる。

【0165】

Y₃が置換基を有する炭素-炭素2重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてより好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0166】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y₃は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。

さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。

このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

【0167】

Y₃が置換基を有する炭素-炭素3重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましく、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0168】

Y₃が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはイ

インドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

【0169】

Y_3 がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0170】

一般式(D)において Y_3 で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。

さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。

ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0171】

一般式(D)において Y_3 で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、一般式(D)において RED_3 で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式(D)で表される化合物の好ましい例である。

【0172】

一般式(D)において L_3 は、 RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。

ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

L_3 で表される連結基は置換基を有していてもよい。

置換基としては、一般式(A)の RED_{11} が有していてもよい置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

【0173】

一般式(D)の L_3 で表される基は、一般式(D)の RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種($X^{+\cdot}$)、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種($X\cdot$)と、一般式(D)の Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて3～7員の環状構造を形成しうることが好ましい。

この為にはラジカル種($X^{+\cdot}$ または $X\cdot$)、 Y で表される反応性基、および L が、3～7個の原子団で連結されていることが好ましい。

【0174】

L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基(特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基)、アリーレン基(特にフェニレン基)、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基)-基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

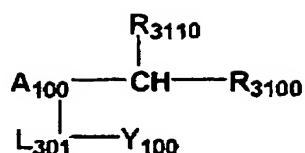
【0175】

一般式(D)で表される化合物のうち、好ましい化合物は、以下の一般式(D-1)～(D-4)によって表される。

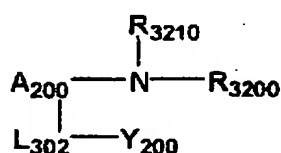
【0176】

【化 18】

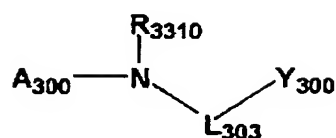
一般式 (D-1)



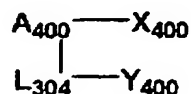
一般式 (D-2)



一般式 (D-3)



一般式 (D-4)



【0177】

一般式(D-1)～(D-4)においてA₁₀₀、A₂₀₀、A₄₀₀はアリーレン基または2価のヘテロ環基を表し、A₃₀₀はアリール基またはヘテロ環基を表す。これらの環基の好ましい範囲は一般式(D)のRED₃の好ましい範囲と同じである。

L₃₀₁、L₃₀₂、L₃₀₃、L₃₀₄は連結基を表し、これは一般式(D)のL₃と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

Y₁₀₀、Y₂₀₀、Y₃₀₀、Y₄₀₀は反応性基を表し、これは一般式(D)のY₃と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

R₃₁₀₀、R₃₁₁₀、R₃₂₀₀、R₃₂₁₀、R₃₃₁₀は水素原子または置換基を表す。

R₃₁₀₀、R₃₁₁₀は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基である。

R₃₂₀₀、R₃₃₁₀は好ましくは水素原子である。

R₃₂₁₀は好ましくは置換基であり、置換基として好ましくはアルキル基または

アリール基である。

R₃₁₁₀はA₁₀₀と、R₃₂₁₀はA₂₀₀と、R₃₃₁₀はA₃₀₀と、それぞれ結合して環構造を形成していてもよい。

ここに形成される環構造として好ましくは、テトラリン環、インダン環、テトラヒドロキノリン環、インドリン環などである。

X₄₀₀はヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基を表し、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基で、より好ましくはメルカプト基である。

【0178】

一般式(D-1)～(D-4)のうち、より好ましい化合物は、一般式(D-2)、(D-3)、(D-4)で表される化合物である。

さらに好ましくは一般式(D-2)または(D-3)で表される化合物である。

【0179】

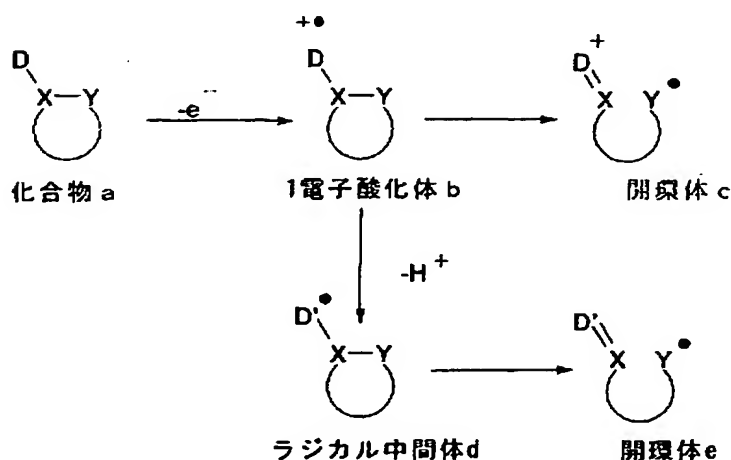
次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。

タイプ4の化合物は1電子酸化を受けた後に環構造が開裂する。ここで言う環の開裂反応は、下記で表される形式のものを指す。

【0180】

【化19】



【0181】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。

化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。

まず、化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。

このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

【0182】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。

好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。

より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。

環構造は置換基を有していても良い。

【0183】

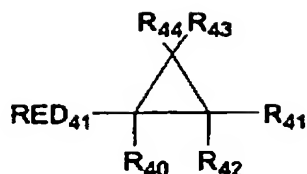
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0184】

一般式 (E)

【化 20】

一般式 (E)

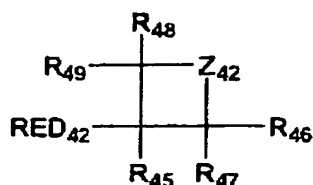


【0185】

一般式 (F)

【化 21】

一般式 (F)



【0186】

一般式(E)および一般式(F)においてRED₄₁およびRED₄₂は、それぞれ一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀～R₄₄およびR₄₅～R₄₉は、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としてはRED₁₂が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

一般式(F)においてZ₄₂は、 $-CR_{420}R_{421}-$ 、 $-NR_{423}-$ 、または $-O-$ を表す。ここにR₄₂₀、R₄₂₁は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R₄₂₃は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0187】

一般式(E)においてR₄₀は、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基を表し、より好ましくは

水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基であり、特に好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

【0188】

R₄₁～R₄₄は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R₄₁とR₄₂、あるいはR₄₃とR₄₄がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R₄₁～R₄₄の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

【0189】

ここで言うドナー性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、活性メチン基、あるいはRED₄₁およびRED₄₂として好ましい基の群から選ばれる基である。

ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（単環でも縮環でもよい）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは電子供与性基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基を表す）が用いられる。

より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（ここでは芳香族ヘテロ環はインドール環、ピロール環、カルバゾール環を表す）、電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは特に3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す）が用いられる。

特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（ここでは3-インドリル基を表す）、電子供与性基で置換されたフェ

ニル基（ここでは特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す）が用いられる。

電子求引性基は、既に活性メチン基についての説明の中で説明したものと同じである。

【0190】

一般式(F)において R_{45} の好ましい範囲は、上述の一般式(E)の R_{40} のそれと同じである。

$R_{46} \sim R_{49}$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、メルカプト基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。

特に好ましい $R_{46} \sim R_{49}$ は、 Z_{42} が $-CR_{420}R_{421}-$ で表される基の場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基であり、 Z_{42} が $-NR_{423}-$ を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基であり、 Z_{42} が $-O-$ を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0191】

Z_{42} として好ましくは $-CR_{420}R_{421}-$ または $-NR_{423}-$ であり、より好ましくは $-NR_{423}-$ である。

R_{420} 、 R_{421} は好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基である。

R_{423} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、アリル基、フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チアゾリル基である。

【0192】

R₄₀～R₄₉およびR₄₂₀、R₄₂₁、R₄₂₃の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。

またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(R_{ED41}、R_{ED42}あるいはZ₄₂)と結合して環を形成していても良い。

【0193】

本発明のタイプ1、3、4の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」であることが好ましい。

本発明のタイプ1、3、4の化合物は、より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。

タイプ2の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物」である。

タイプ1～4の化合物はさらに好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0194】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基(—C(=S)—)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。

但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0195】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。

ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。

また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。

アルキル基としては炭素数1～30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0196】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。

ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0197】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の α 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0198】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀($>NAg$)を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、 $-S-$ 基または $-Se-$ 基または $-Te-$ 基または $=N-$ 基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンズオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。

好ましくは前者である。

【0199】

吸着性基としてスルフィド基とは、 $-S-$ の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)- S -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- S -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- S -アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。

さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また $-S-S-$ 基となっていてよい。

環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環または1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。

スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

【0200】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。

但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。

ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリアルアンモニオ基、アルキルジアリアルアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。

4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。

これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリアル基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0201】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【0202】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

【0203】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば 2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。

特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および 5-メルカプトテトラゾール基である。

【0204】

本発明の化合物のうち、分子内に 2 つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。

ここにメルカプト基 ($-SH$) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。

この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に 2 つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2 つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基）を、1 つ以上有していてもよい。

【0205】

2 つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素テロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアジアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾ

ロ (1, 5-A) -ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

【0206】

吸着性基は、一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては、RED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式 (E)、(F) においては、RED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆~R₄₈に、一般式 (1) ~ (3) においては、R₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式 (A) ~ (F) 全て、RED₁₁~RED₄₂に置換されていることがより好ましい。

【0207】

分光増感色素の部分構造とは、分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。

分光増感色素の部分構造は、一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては、RED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式 (E)、(F) においては、RED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆~R₄₈に、一般式 (1) ~ (3) においては、R₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式 (A) ~ (F) 全て、RED₁₁~RED₄₂に置換されていることがより好ましい。

好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。

代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544

、1994年9月に開示されている。

前記リサーチディスクロージャー、もしくはF.M.HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。

さらに特開平11-95355号(米国特許6,054,260号)の明細書7～14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0208】

本発明のタイプ1～4の化合物は、その総炭素数が10～60の範囲のものが好ましい。より好ましくは10～50、さらに好ましくは11～40であり、特に好ましくは12～30である。

【0209】

本発明のタイプ1～4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。

この酸化電位は好ましくは0Vより高く、より好ましくは0.3Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4V、より好ましくは約0.3～約1.0Vの範囲である。

【0210】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水(0.1Mの過塩素酸リチウムを含む)＝80%：20%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極(SCE)を参照電極に用いて、25℃で、0.1V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

【0211】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに

1 電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは $-0.5\text{ V} \sim -2\text{ V}$ であり、より好ましくは $-0.7\text{ V} \sim -2\text{ V}$ であり、さらに好ましくは $-0.9\text{ V} \sim -1.6\text{ V}$ である。

【0212】

本発明のタイプ 1～4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 2 電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。

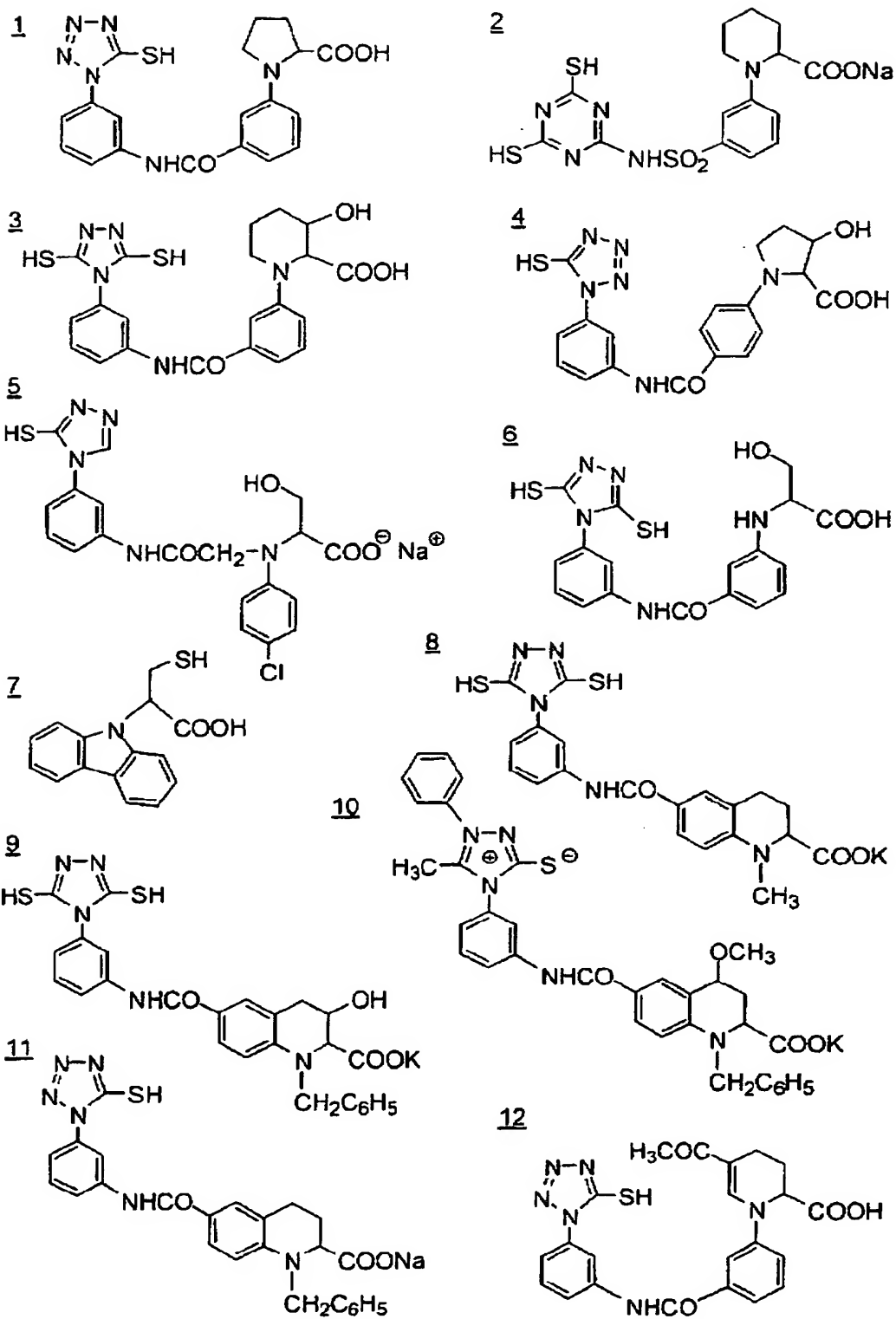
2 電子目の酸化電位と 3 電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

【0213】

以下に本発明のタイプ 1～4 の化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

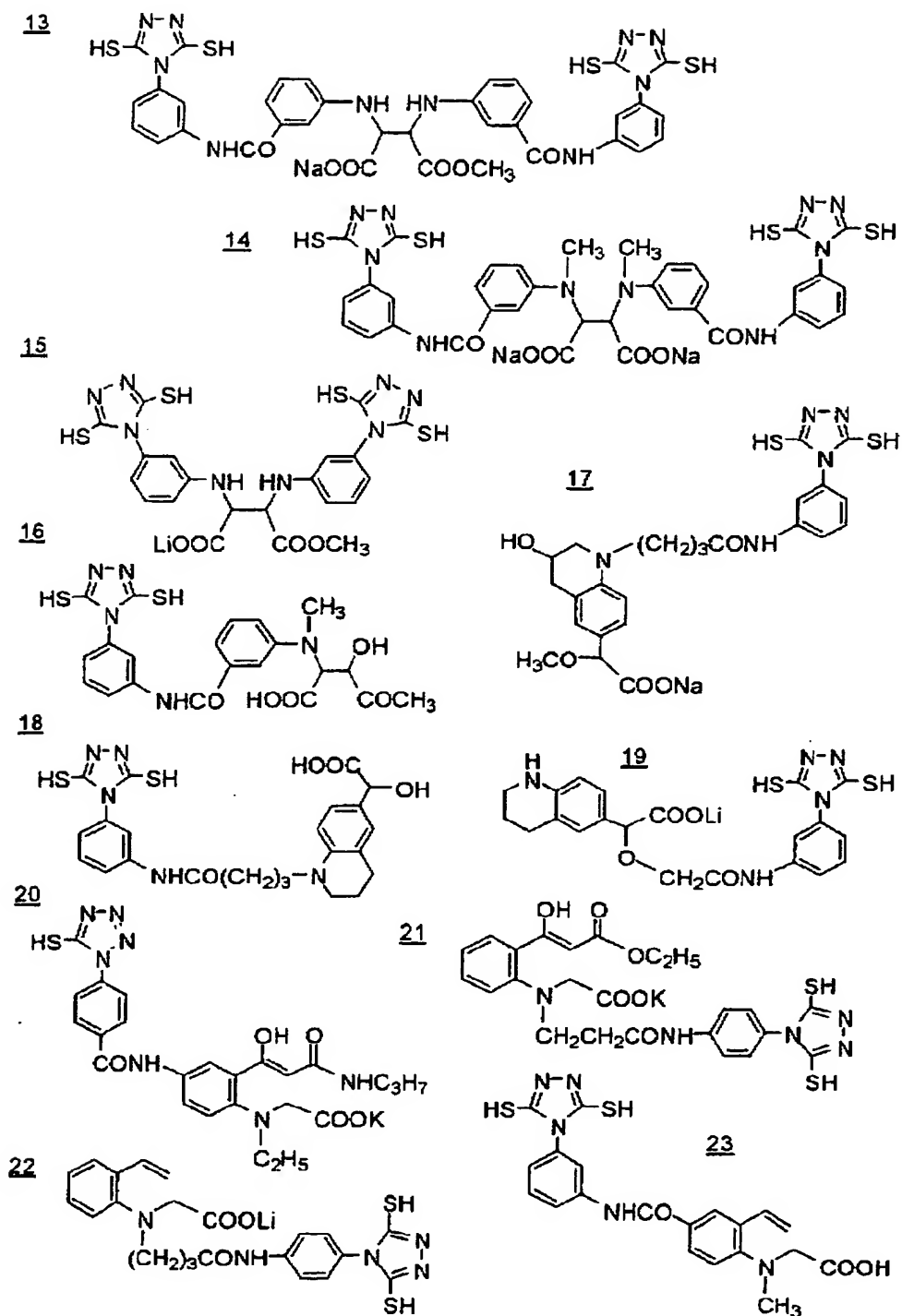
【0214】

【化 22】



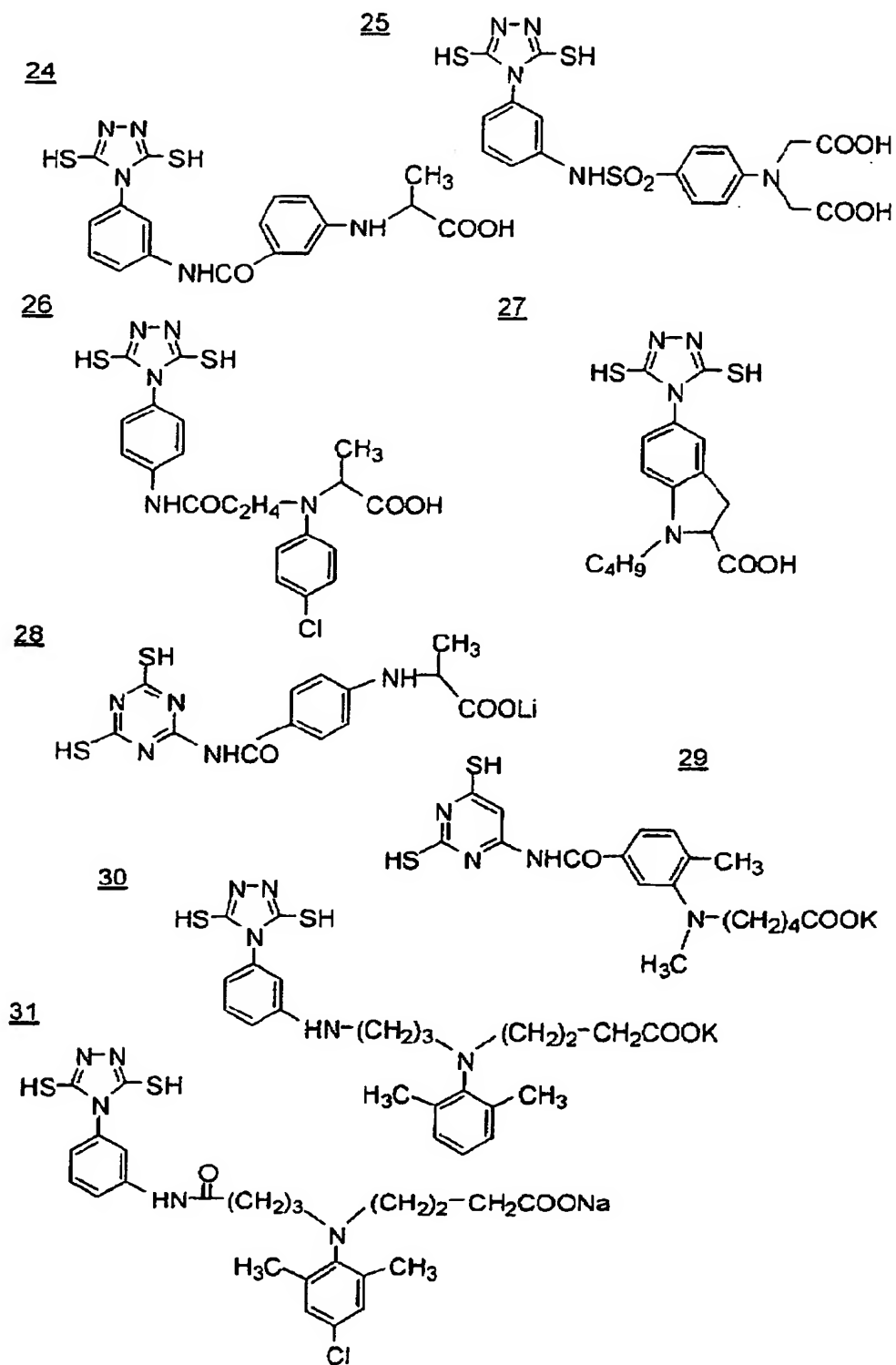
【0215】

【化 23】



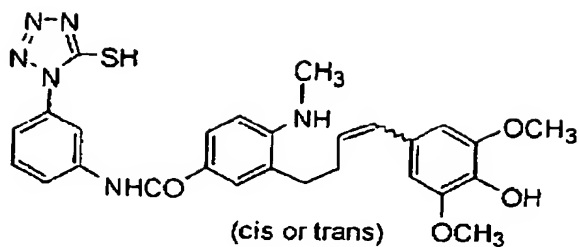
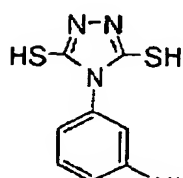
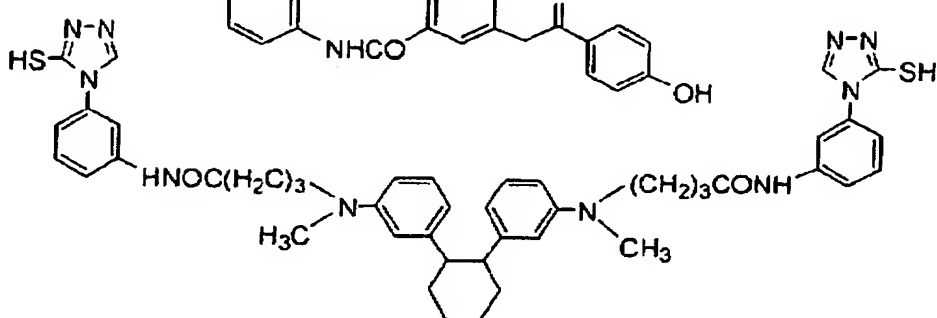
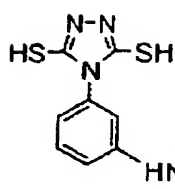
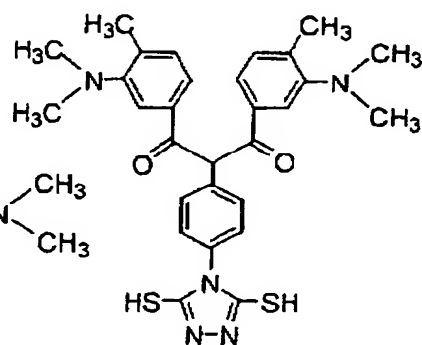
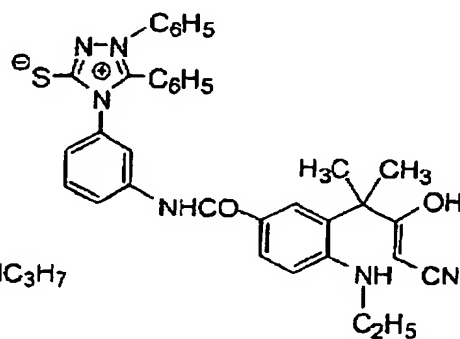
【0216】

【化 24】



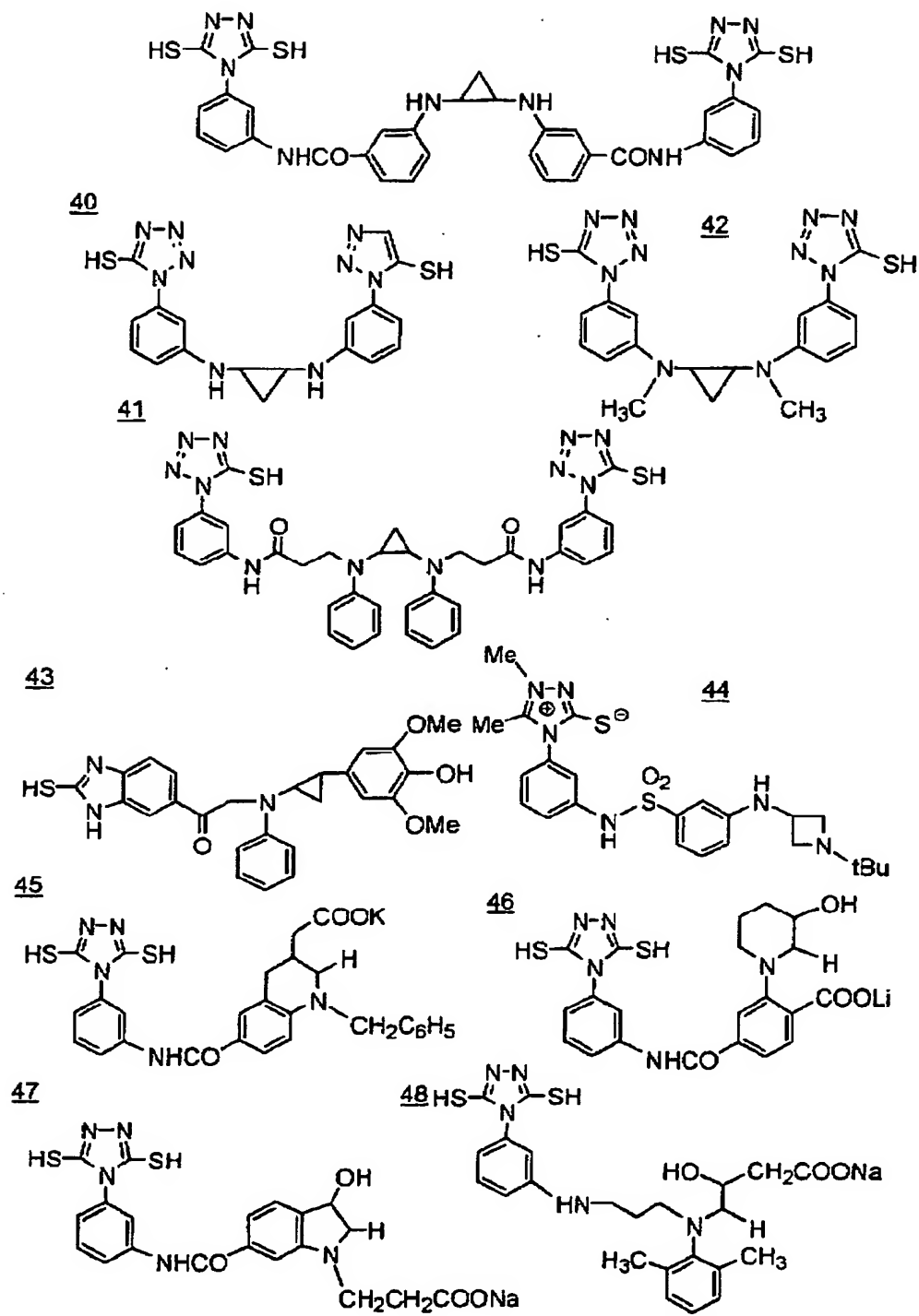
【0217】

【化 25】

32333435363738

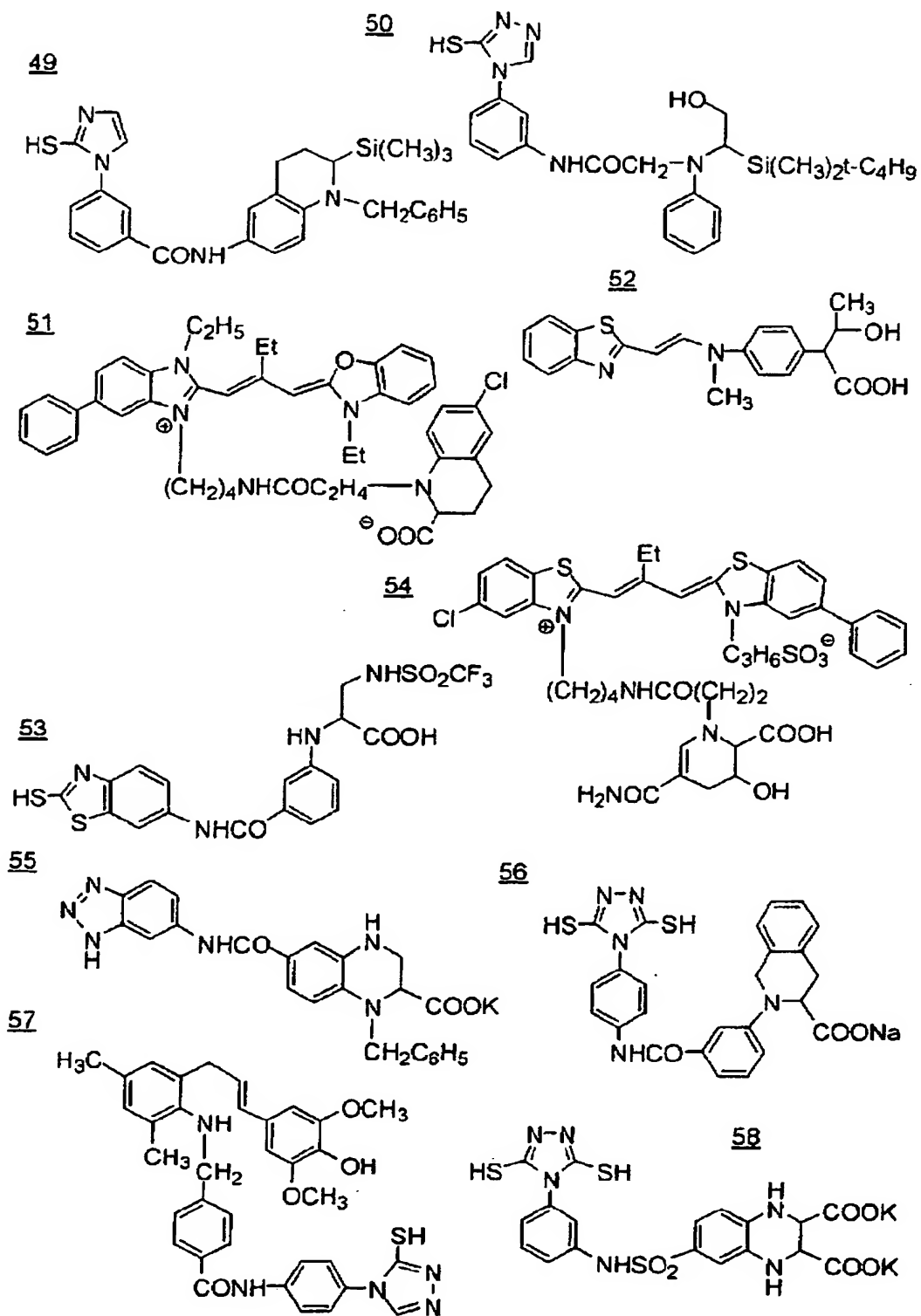
【 0 2 1 8 】

【化 26】



【0219】

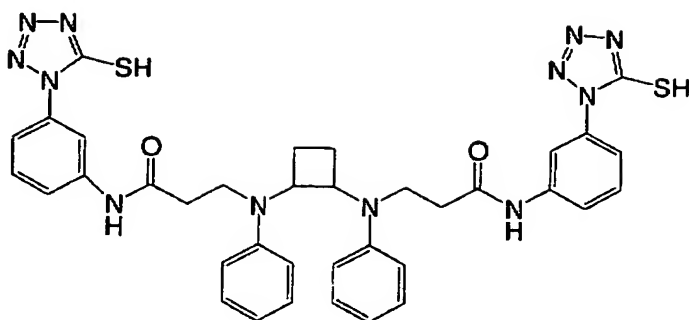
【化 27】



【0220】

【化 28】

59



【0221】

本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号において、詳細に説明した化合物と同じものである。

これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ1～4の化合物の具体例として挙げることができる。

また本発明のタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

【0222】

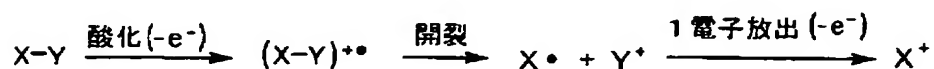
次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。

この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0223】

【化 29】



【0224】

タイプ5の化合物は、好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。

また上記反応式において生成するラジカルX・の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

【0225】

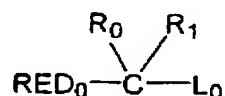
タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0226】

一般式 (G)

【化30】

一般式 (G)



【0227】

一般式(G)においてRED₀は還元性基を表し、L₀は脱離基を表し、R₀およびR₀₀は水素原子または置換基を表す。

RED₀とR₀、およびR₀とR₀₀とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

RED₀は一般式(C)のRED₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。

R₀およびR₀₀は一般式(C)のR₂₁およびR₂₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR₀およびR₀₀が、水素原子を除いて、L₀と同義の基を表すことはない。

RED₀とR₀とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED₂とR₂₁が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。

R₀とR₀₀とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。

一般式(G)において L_0 は、一般式(C)の L_2 と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

【0228】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 L_0 がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。

但し、ここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

【0229】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、セレノオキシ基($-C=Se-$)、テルルオキシ基($-C=Te-$)、セレノ基($-Se-$)、テルロ基($-Te-$)、または活性メチン基が挙げられる。

ここでセレノオキシ基($-C=Se-$)およびテルルオキシ基($-C=Te-$)とは、チオン基($-C=S-$)を有する化合物の Se もしくは Te 誘導体であり、チオン基について説明した様に、セレノアミド基($-C=Se-NH-$)またはテルルアミド基($-C=Te-NH-$)を含む基であってもよい。

セレノ基($-Se-$)およびテルロ基($-Te-$)とは、これもまたスルフィド基($-S-$)を有する化合物の Se もしくは Te 誘導体であり、スルフィド基を有する化合物の Se もしくは Te 置換体がそのままその例として挙げられる。活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。

ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0230】

一般式(G)で表される化合物が有する吸着性基として好ましくは、メルカプト

基(またはその塩)、チオン基($-C=S-$)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基であり、さらに好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基、またはイミノ銀($>NAg$)を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基であり、これらはタイプ1~4の化合物が有していてもよい吸着性基の好ましい範囲について説明したものと同一である。

吸着性基は、一般式(G)のどこに置換されていてもよいが、好ましくは RED_0 または R_0 に、より好ましくは、 RED_0 に置換されていることが好ましい。

【0231】

一般式(G)で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ1~4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じである。

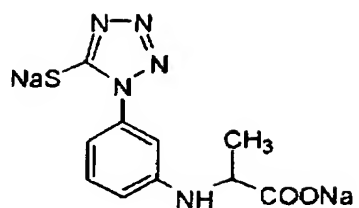
【0232】

以下に一般式(G)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

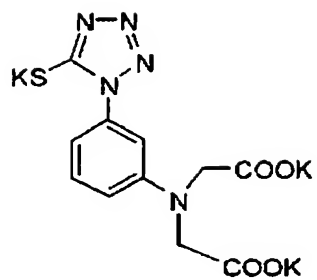
【0233】

【化 3 1】

G-1

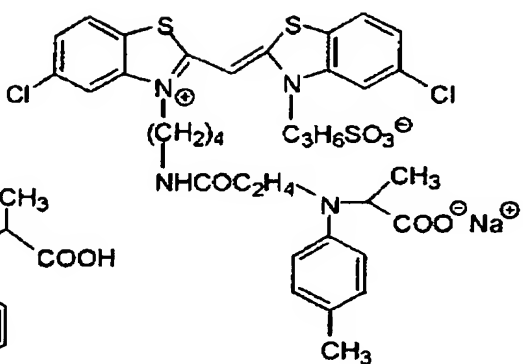
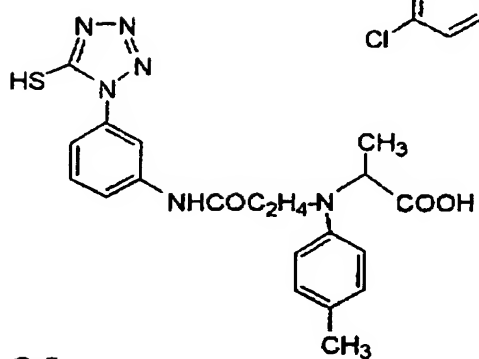


G-2

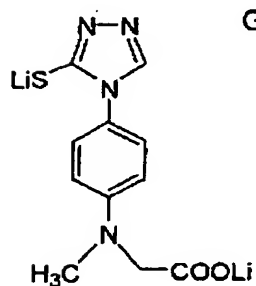


G-4

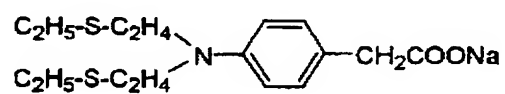
G-3



G-5

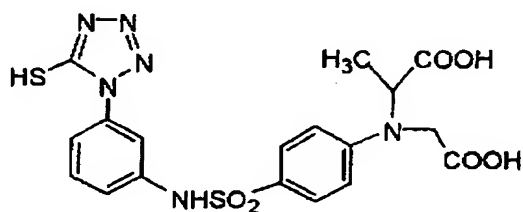
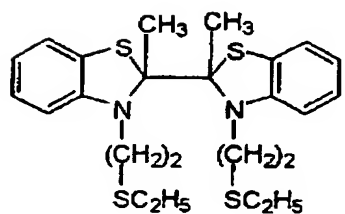


G-6



G-8

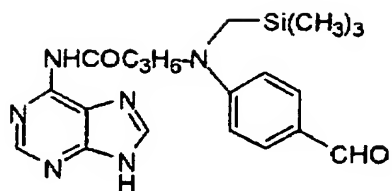
G-7



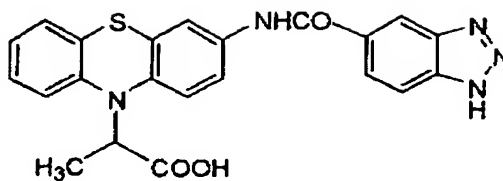
【 0 2 3 4 】

【化 3 2】

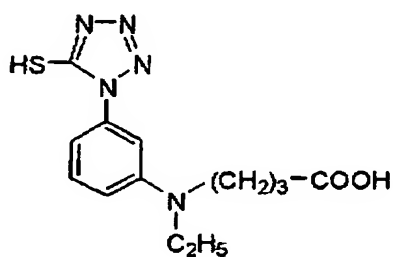
G-9



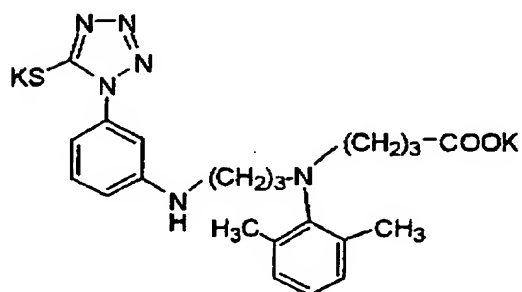
G-10



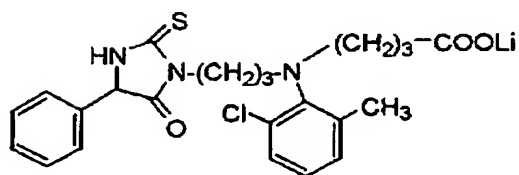
G-11



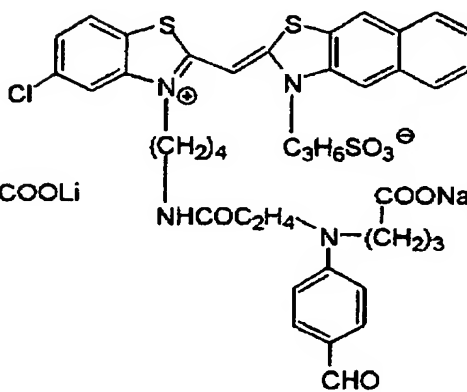
G-12



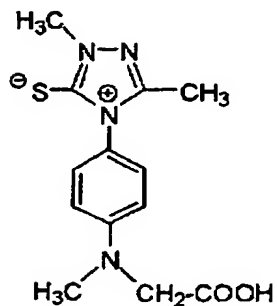
G-13



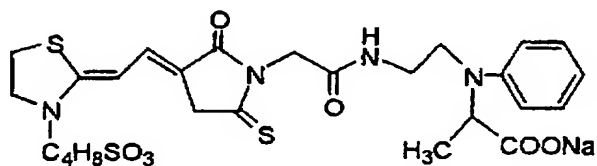
G-14



G-15



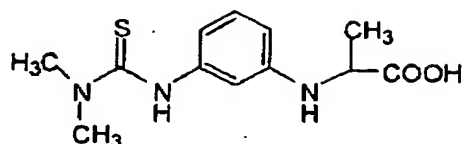
G-16



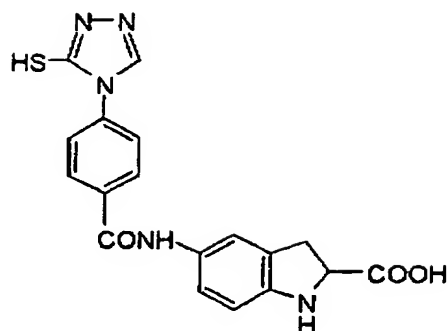
【 0 2 3 5 】

【化 3 3】

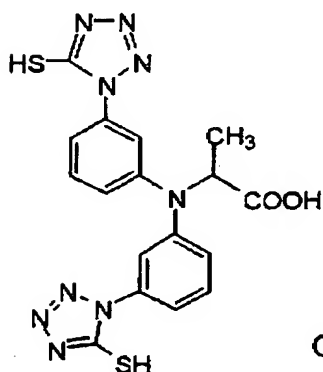
G-17



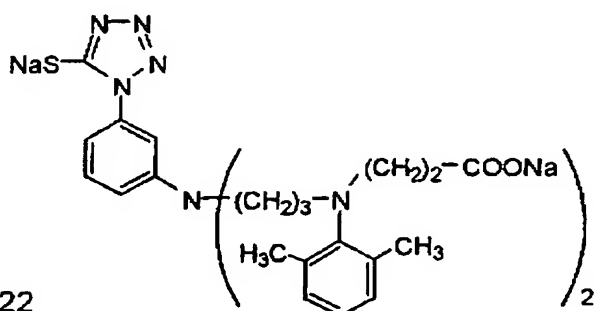
G-18



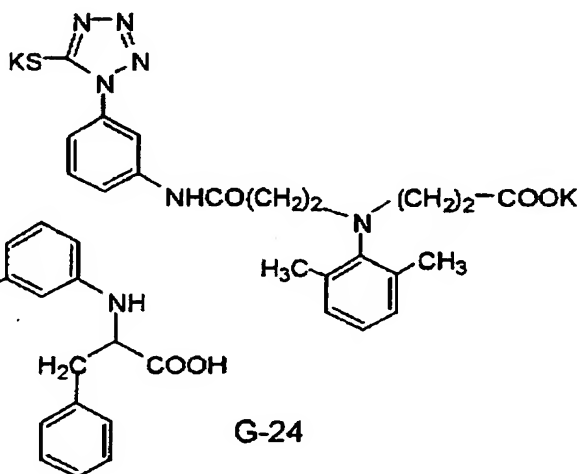
G-19



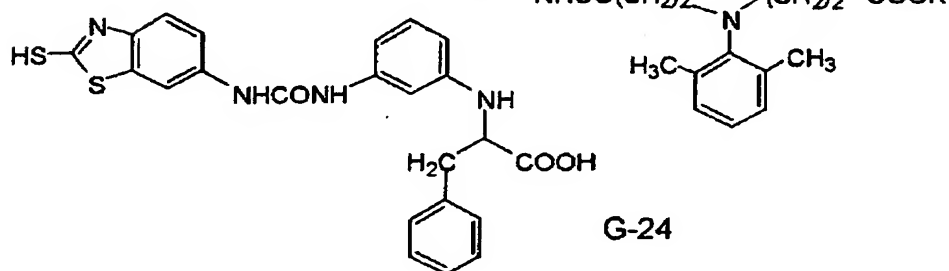
G-20



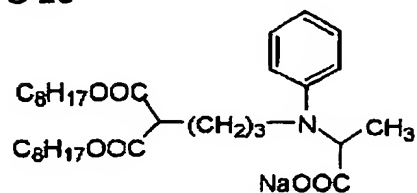
G-22



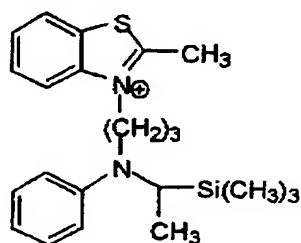
G-21



G-23



G-24



【0 2 3 6】

一般式(G)で表される化合物の具体例としては、さらに特開平9-21176
9号(28~32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1~S-37)、特

開平 9-211774 号、特開平 11-95355 号(化合物 INV 1~36)、特表 2001-500996 号(化合物 1~74、80~87、92~122)、米国特許 5,747,235 号、米国特許 5,747,236 号、欧州特許 786692A1 号(化合物 INV 1~35)、欧州特許 893732A1 号、米国特許 6,054,260 号、米国特許 5,994,051 号などの特許に記載の「1 光子 2 電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0237】

本発明のタイプ 1~5 の化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することもできる。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

【0238】

本発明のタイプ 1~5 の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。

水に溶解する場合、pH を高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pH を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0239】

本発明のタイプ 1~5 の化合物は、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、該乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り、 1×10^{-9} ~ 5×10^{-1} モル、更に好ましくは 1×10^{-8} ~ 2×10^{-2} モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

7) 吸着基と還元基を有する化合物

本発明における熱現像感光材料は、下記一般式 (I) で表される吸着基と還元

基を有する化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

【0240】

一般式 (I) $A-(W)_n-B$

[一般式 (I) 中、A はハロゲン化銀に吸着可能な基 (以後、吸着基と呼ぶ) を表し、W は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、B は還元基を表す。]

【0241】

次に一般式 (I) について詳細に説明する。

一般式 (I) 中、A で表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基 (またはその塩)、チオン基 ($-C(=S)-$)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基等が挙げられる。

【0242】

吸着基としてメルカプト基 (またはその塩) とは、メルカプト基 (またはその塩) そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも 1 つのメルカプト基 (またはその塩) の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも 5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また 4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、

トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0243】

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0244】

吸着基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の α 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0245】

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀($>\text{NAg}$)を形成する $-\text{NH}-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基または“ $=\text{N}-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基

、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフェン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンゾセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0246】

吸着基としてスルフィド基またはジスルフィド基とは、“-S-”または“-S-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)-X-アルキル(またはアルキレン)、アリアル(またはアリーレン)-X-アルキル(またはアルキレン)、アリアル(またはアリーレン)-X-アリアル(またはアリーレン)の部分構造を有する基で、ここにXは-S-基または-S-S-基を表す。さらにこれらのスルフィド基またはジスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環、1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、チオモルホリン環などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基が、またジスルフィド基として特に好ましくは1,2-ジチオラン環基が挙げられる。

【0247】

吸着基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリアルアンモニオ基、アルキルジアリアルアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基

は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

吸着基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、該水素原子は置換されていてもよい。

【0248】

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビスクロアルキル基や活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル，アリール，またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキ

ル、アリール、またはヘテロ環) チオ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環) ジチオ基、(アルキルまたはアリール) スルホニル基、(アルキルまたはアリール) スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基 (Carbonimidoyl基) を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

【0249】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書p 4～p 7に記載されているものが挙げられる。

【0250】

一般式 (I) 中、Aで表される吸着基としてより好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基 (例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など)、ジメルカプト置換ヘテロ環基 (例えば2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基など)、またはイミノ銀 ($>N Ag$) を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基 (例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など) であり、特に好ましいものはジメルカプト置換ヘテロ環基である。

【0251】

一般式 (I) 中、Wは2価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基が利用できる。具体的には炭素数1～20のアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等）、炭素数6～20のアリーレン基（例えばフェニレン基、ナフチレン基等）、 $-\text{CONR}_1-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ 、 $-\text{NR}_4\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}_5\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}_6\text{CONR}_7-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は水素原子、脂肪族基、アリール基を表わす。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1～30のものであって特に炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等）が挙げられる。一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 で表されるアリール基は好ましくは、炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 で表される上記の置換基はさらに他の任意の置換基を有していてもよく、この任意の置換基は前述の吸着基の置換基と同義である。

【0252】

一般式 (I) 中、Bで表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類（レダクトン誘導体を含む）、アニリン類、フェノール類（クロマン-6-オール類、2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、およびヒドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベンゼントリオール

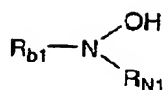
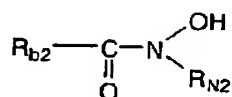
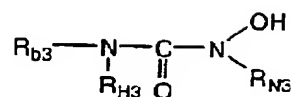
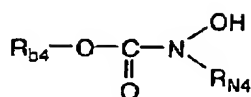
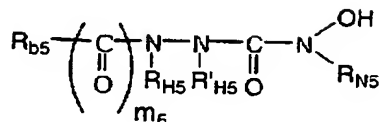
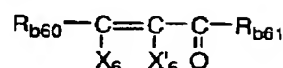
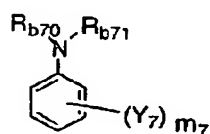
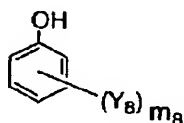
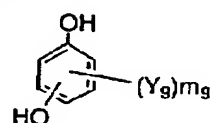
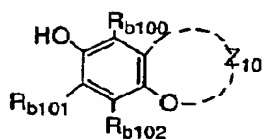
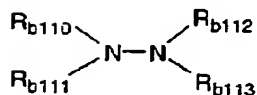
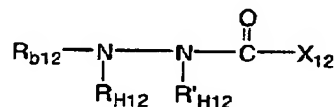
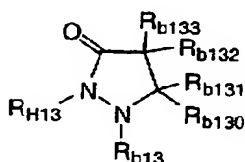
類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む)、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類から選ばれる化合物から誘導される残基が挙げられる。

【 0 2 5 3 】

ヒドロキシルアミン類とは一般式(B1)で表され、ヒドロキサム酸類とは一般式(B2)で表され、ヒドロキシウレア類とは一般式(B3)で表され、ヒドロキシウレタン類とは一般式(B4)で表され、ヒドロキシセミカルバジド類とは一般式(B5)で表され、レダクトン類とは一般式(B6)で表され、アニリン類とは一般式(B7)で表され、フェノール類とは一般式(B8)、(B9)、(B10)で表され、ヒドラジン類とは一般式(B11)で表され、ヒドラジド類とは一般式(B12)で表され、フェニドン類とは一般式(B13)で表される化合物である。

【 0 2 5 4 】

【化 3 4】

(B₁)(B₂)(B₃)(B₄)(B₅)(B₆)(B₇)(B₈)(B₉)(B₁₀)(B₁₁)(B₁₂)(B₁₃)

【0 2 5 5】

一般式(B1)～(B13)において、R_{b1}、R_{b2}、R_{b3}、R_{b4}、R_{b5}、R_{b70}、R_{b71}、R_{b110}、R_{b111}、R_{b112}、R_{b113}、R_{b12}、R_{b13}、R_{N1}、R_{N2}、R_{N3}、R_{N4}、R_{N5}は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、R_{H3}、R_{H5}、R'_{H5}、R_{H12}、R'_{H12}、R_{H13}は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、このうちR_{H3}はさらにヒドロキシ基であってもよい。R_{b100}、R_{b101}、R_{b102}、R_{b130}～R_{b133}は水素原子または置換基を表す。Y₇、Y₈はヒドロキシ基を除く置換基を表し、Y₉は置換基を表し、m₅は0 また

は 1、 m_7 は 0～5 の整数、 m_8 は 1～5 の整数、 m_9 は 0～4 の整数を表す。 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 はさらにベンゼン環に縮合するアリール基(例えばベンゼン縮合環)であってもよく、さらにこれが置換基を有していてもよい。 Z_{10} は環を形成し得る非金属原子団を表し、 X_{12} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、カルバモイル基を表す。

【0256】

一般式(B6)において X_6 、 X'_6 はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、またはアリールアミノカルボニルオキシ基を表す。 R_{b60} 、 R_{b61} はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、 R_{b60} と R_{b61} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0257】

上記の一般式(B1)～(B13)の各基の説明の中で、アルキル基とは炭素数 1～30 の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を意味し、アリール基とはフェニル基やナフチル基のような、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を表し、ヘテロ環基とはヘテロ原子を少なくとも 1 つ含有する、芳香族もしくは非芳香族の、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換のヘテロ環基を意味する。

また一般式(B1)～(B13)の各基の説明の中で述べられている置換基とは、前述の吸着基の置換基と同義である。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0258】

一般式(B1)～一般式(B5)において R_{N1} 、 R_{N2} 、 R_{N3} 、 R_{N4} 、 R_{N5} は、好ましくは水素原子またはアルキル基で、ここにアルキル基として好ましくは炭素数 1～12 の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、より好ま

しくは炭素数 1～6 の、直鎖もしくは分岐の、置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基などである。

【0259】

一般式(B1)において R_{b1} は好ましくはアルキル基またはヘテロ環基で、ここにアルキル基とは直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数 1～30 の、より好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基である。ヘテロ環基とは 5 員もしくは 6 員の単環または縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、置換基を有していてもよい。ヘテロ環基として好ましくは芳香族ヘテロ環基で、例えばピリジン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、インドール環基、プリン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、キナゾリン環基などが挙げられ、特にトリアジン環基、ベンゾチアゾール環基が好ましい。 R_{b1} で表されるアルキル基またはヘテロ環基が、その置換基として $-N(R_{N1})OH$ 基をさらに 1 つもしくは 2 つ以上有する場合もまた一般式(B1)で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0260】

一般式(B2)において R_{b2} は好ましくはアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、より好ましくはアルキル基またはアリール基である。アルキル基の好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じである。アリール基として好ましくはフェニル基またはナフチル基で、フェニル基が特に好ましく、置換基を有していてもよい。 R_{b2} で表される基がその置換基として $-CON(R_{N2})OH$ 基をさらに 1 つもしくは 2 つ以上有する場合もまた一般式(B2)で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0261】

一般式(B3)において R_{b3} は好ましくはアルキル基またはアリール基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 R_{H3} は好ましくは水素原子、アルキル基、またはヒドロキシ基であり、より好ましくは水素原子である。 R_{b3} で表される基がその置換基として $-N(R_{H3})CON(R_{N3})OH$ 基をさらに 1

つもしくは2つ以上有する場合もまた一般式(B3)で表される化合物の好ましい例の一つである。また R_{b3} と R_{N3} とが結合して環構造(好ましくは5員または6員の飽和のヘテロ環)を形成していてもよい。

一般式(B4)において R_{b4} は好ましくはアルキル基で、その好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じである。 R_{b4} で表される基がその置換基として $-OCON(R_{N4})OH$ 基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた一般式(B4)で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0262】

一般式(B5)において R_{b5} は好ましくはアルキル基またはアリール基、より好ましくはアリール基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 R_{H5} 、 R'_{H5} は好ましくは水素原子またはアルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0263】

一般式(B6)において R_{b60} 、 R_{b61} は、互いに結合して環構造を形成する場合が好ましい。ここで形成される環状構造は、5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環で、単環でも縮合環であってもよい。環構造の好ましい例を具体的に挙げれば、例えば2-シクロペンテン-1-オン環、2,5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、2-シクロヘキセン-1-オン環、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン環、5,6-ジヒドロ-2-ピリドン環、1,2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環(ベンゾ- α -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1,4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環(ベンゾ- γ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、3-ピロリン-2,4-ジオン環、ウラシル環、チオウラシル環、ジチオウラシル環などが挙げられ、より好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2,5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、1,2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環(ベンゾ- α -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1,4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環(ベンゾ- γ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、ジチオウラシル環

などであり、さらに好ましくは 2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、インデン-1-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環である。

【0264】

X_6 、 X'_6 が環状のアミノ基を表す時、環状のアミノ基とは窒素原子で結合する非芳香族の含窒素ヘテロ環基で、例えばピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1, 4-チアジン-4-イル基、2, 3, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-チアジン-4-イル基、インドリル基などである。

【0265】

X_6 、 X'_6 として好ましくは、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む)、アシルアミノ基、スルホンアミド基、またはアシルオキシ基、アシルチオ基であり、より好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、またはアシルオキシ基であり、特に好ましくはヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基である。さらに X_6 および X'_6 のうち少なくとも1つはヒドロキシ基であることが好ましい。

【0266】

一般式(B7)において R_{b70} 、 R_{b71} は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、より好ましくはアルキル基である。アルキル基の好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じである。 R_{b70} 、 R_{b71} は互いに結合して環状構造(例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環など)を形成していてもよい。 Y_7 で表される置換基として好ましくはアルキル基(その好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じ)、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、クロル原子、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩などで、 m_7 は好ましくは0~2を表す。

【0267】

一般式(B8)において m は1~4が好ましく、複数の Y_8 は同じでも異なっていて

もよい。 m_g が1の時の Y_g 、もしくは m_g が2以上の時の複数の Y_g のうち少なくとも1つは、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む)、スルホンアミド基、もしくはアシルアミノ基であることが好ましい。 m_g が2以上の時、残る Y_g はスルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、アルキルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、クロル原子などが好ましい。ここに Y_g で表される置換基として、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位に、 o' -(または p')ヒドロキシフェニルメチル基(さらに置換基を有していてもよい)が置換されている場合には、一般にビスフェノール類と呼ばれる化合物群を表すが、この場合もまた、一般式(B8)で表される化合物の好ましい例の一つである。さらに、 Y_g がベンゼン縮合環を表し、その結果一般式(B8)がナフトール類を表す場合も非常に好ましい。

【0268】

一般式(B9)において2つのヒドロキシ基の置換位置は、互いにオルト位(カテコール類)、メタ位(レゾルシノール類)またはパラ位(ハイドロキノン類)であってよい。 m_g は1~2が好ましく、複数の Y_g は同じでも異なってもよい。 Y_g で表される置換基として好ましくは、クロル原子、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。 Y_g がベンゼン縮合環を表し、その結果一般式(B9)が1,4-ナフトハイドロキノン類を表す場合もまた好ましい。一般式(B9)がカテコール類を表す時、 Y_g は特にスルホ基またはその塩、ヒドロキシ基が好ましい。

【0269】

一般式(B10)において R_{b100} 、 R_{b101} 、 R_{b102} が置換基を表す時、置換基の好ましい例は、 Y_g の好ましい例と同じである。中でもアルキル基(特にメチル基)が好ましい。 Z_{10} が形成する環構造として好ましくは、クロマン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環であり、これらの環構造は置換基を有していてもよく、またスピロ環を形成していてもよい。

【0270】

一般式(B11)において R_{b110} 、 R_{b111} 、 R_{b112} 、 R_{b113} として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。中でもアルキル基が好ましく、 $R_{b110} \sim R_{b113}$ のうち2つのアルキル基が結合して環状構造を形成していてもよい。ここに環状構造とは5員または6員の非芳香族のヘテロ環で、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環、ヘキサヒドロピリダジン環などが挙げられる。

一般式(B12)において R_{b12} として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 X_{12} は好ましくはアルキル基、アリール基(特にフェニル基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、カルバモイル基であり、アルキル基(特に炭素数1～8のアルキル基が好ましい)、アリール基(特にフェニル基が好ましい)、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む)がより好ましい。 R_{H12} 、 R'_{H12} は好ましくは水素原子またはアルキル基、より好ましくは水素原子である。

【0271】

一般式(B13)において R_{b13} は好ましくはアルキル基またはアリール基であり、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 R_{b130} 、 R_{b131} 、 R_{b132} 、 R_{b133} は好ましくは水素原子、アルキル基(特に炭素数1～8が好ましい)、アリール基(特にフェニル基が好ましい)である。 R_{H13} は水素原子またはアシル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0272】

一般式(I)中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類であり、特に好ましくはヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジド類、フェニドン類である。

【0273】

一般式 (I) 中、Bで表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」(150-208頁、技報堂出版)や日本化学会編著「実験化学講座」第4版(9巻282-344頁、丸善)に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルタンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール:pH6.5ブリトナーロビンソン緩衝液(Britton-Robinson buffer) = 10%:90%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極(RDE)を作用電極に用い、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000回転/分、20mV/秒のスweep速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位($E_{1/2}$)を求めることができる。

【0274】

本発明のBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V~約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V~約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0~約0.7Vの範囲である。

【0275】

本発明のBで表される還元基は写真業界においてその多くが公知の化合物であり、その例は以下の特許にも記載されている。例えば特開2001-42466号、特開平8-114884号、特開平8-314051号、特開平8-333325号、特開平9-133983号、特開平11-282117号、特開平10-246931号、特開平10-90819号、特開平9-54384号、特開平10-171060、特開平7-77783。またフェノール類の一例として米国特許6054260号に記載の化合物(カラム60~63に記載の一般式とその化合物例)も挙げられる。

【0276】

本発明の一般式 (I) の化合物は、その中にカップラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマー鎖が組み込まれているものもよい。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のもの

が挙げられる。

【 0 2 7 7 】

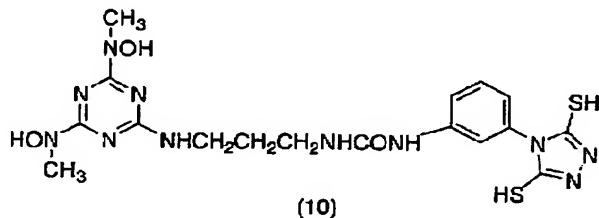
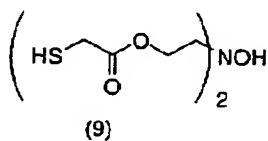
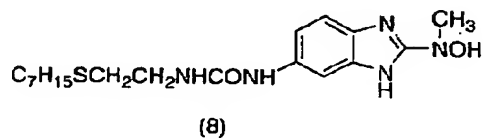
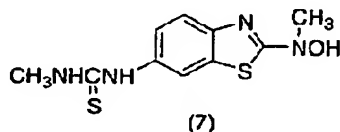
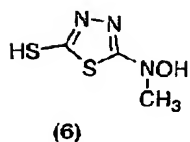
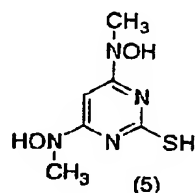
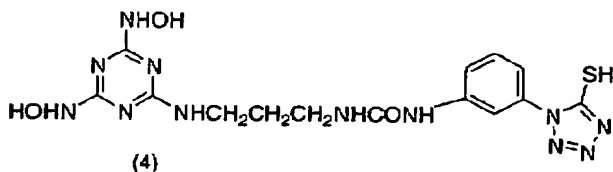
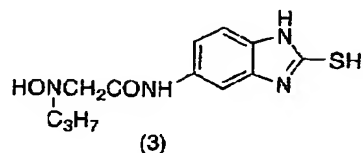
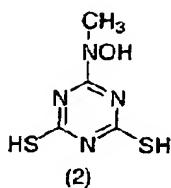
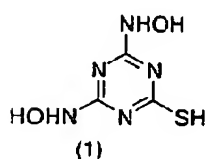
本発明の一般式（I）の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明の一般式（I）の化合物の分子量は好ましくは100～10000の間であり、より好ましくは120～1000の間であり、特に好ましくは150～500の間である。

【 0 2 7 8 】

以下に本発明の一般式（I）の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

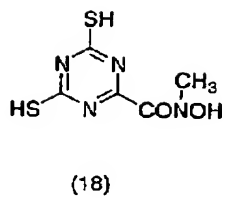
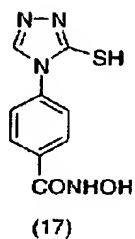
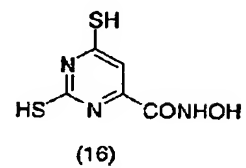
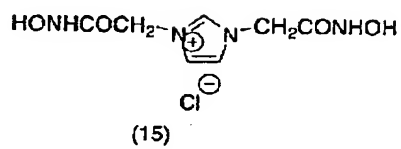
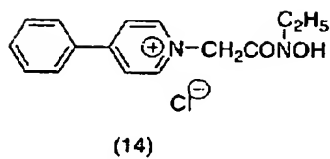
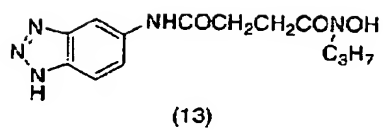
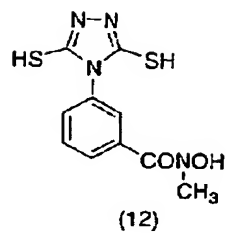
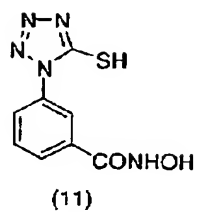
【0 2 7 9】

【化 3 5】



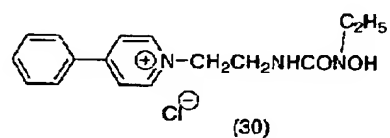
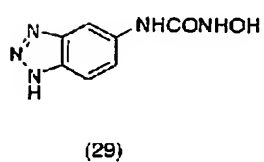
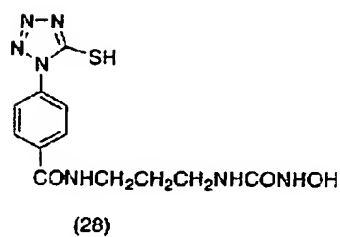
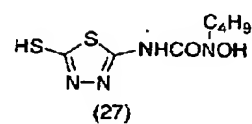
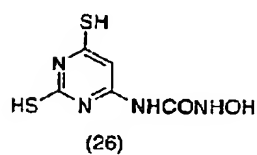
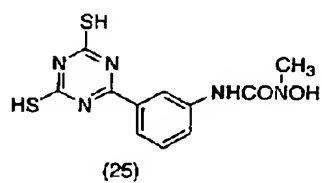
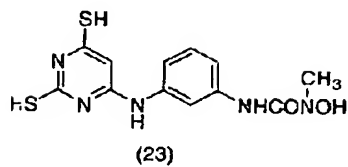
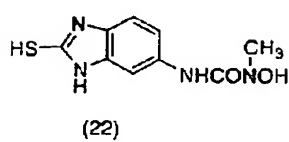
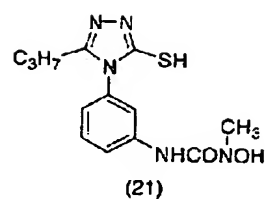
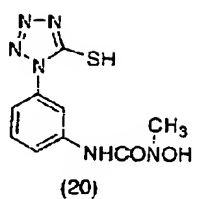
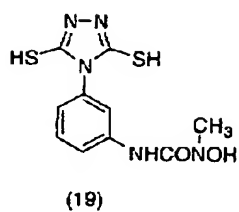
【 0 2 8 0 】

【化 36】



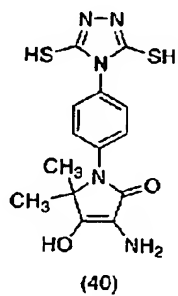
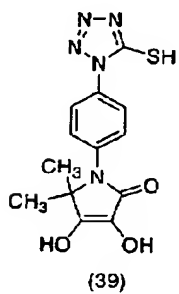
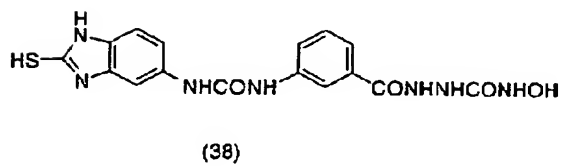
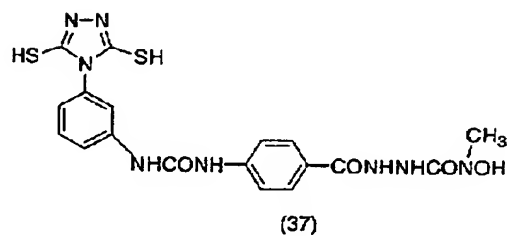
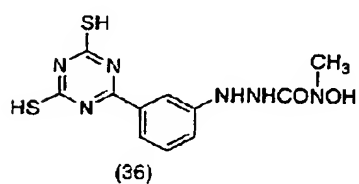
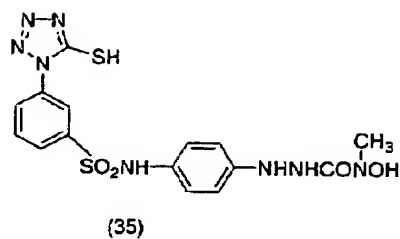
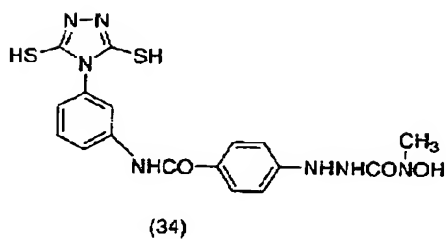
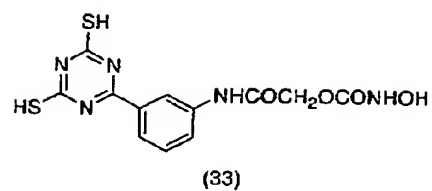
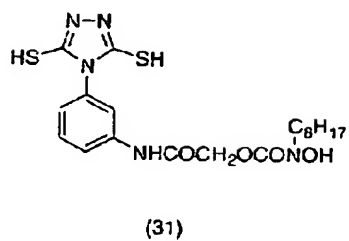
【0281】

【化 37】



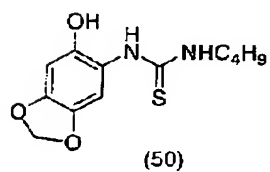
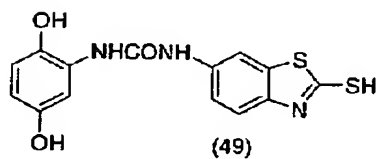
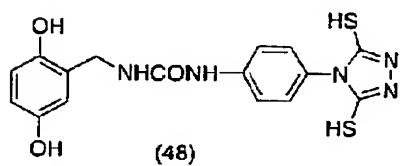
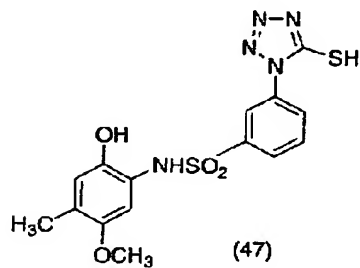
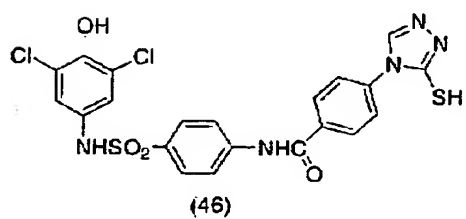
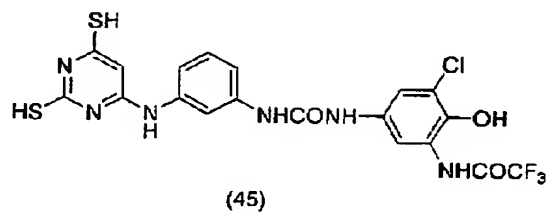
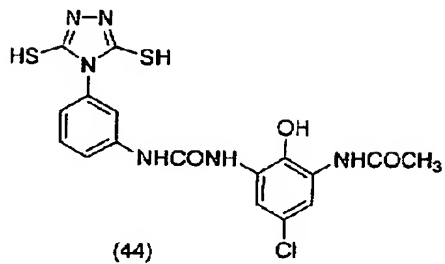
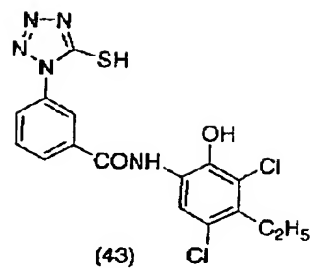
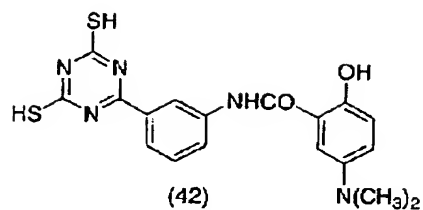
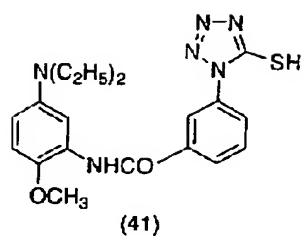
【 0 2 8 2 】

【化 38】



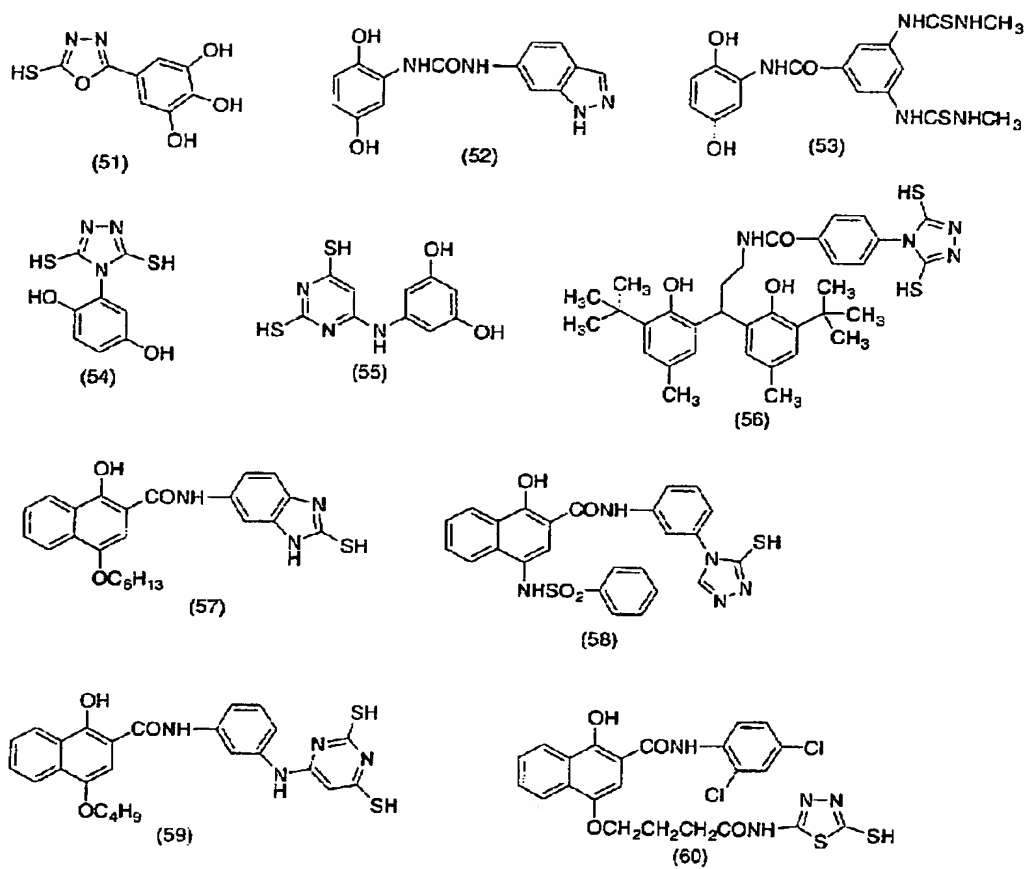
【0283】

【化 39】



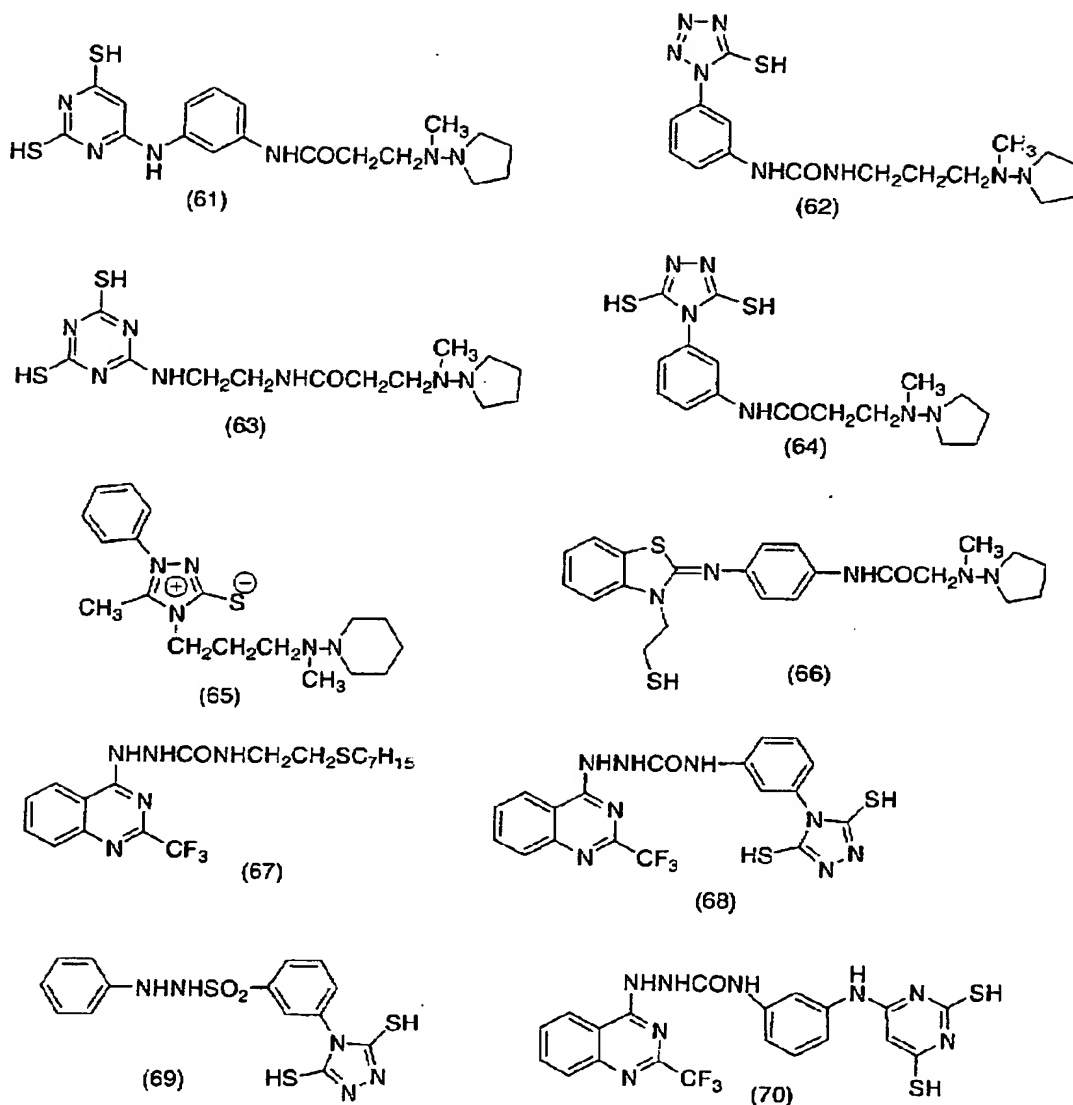
【0284】

【化 40】



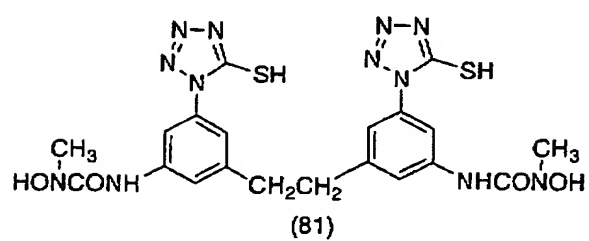
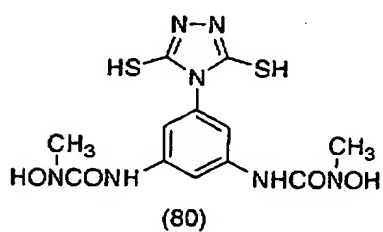
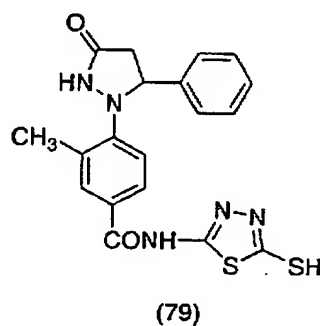
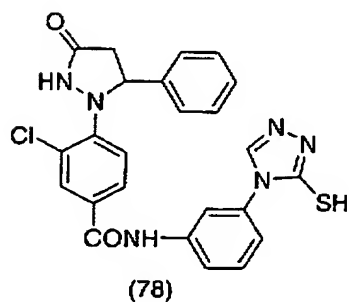
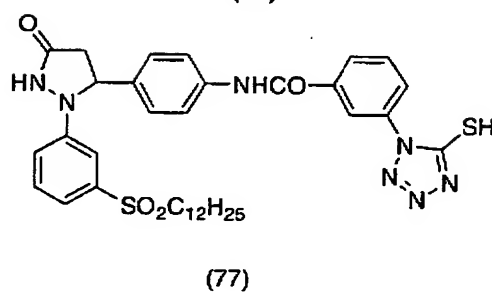
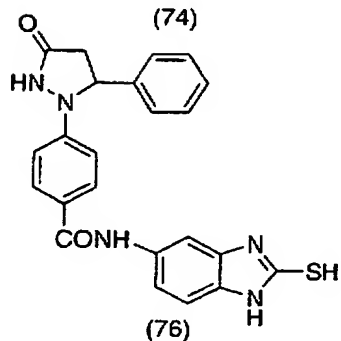
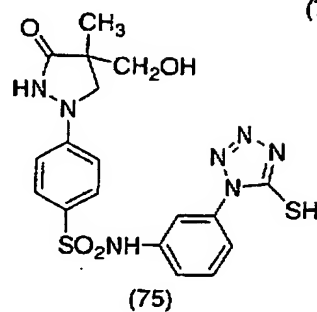
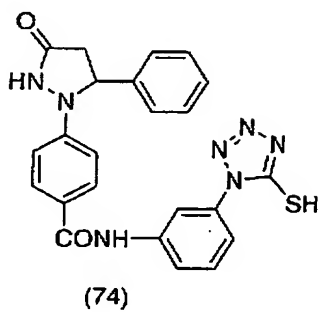
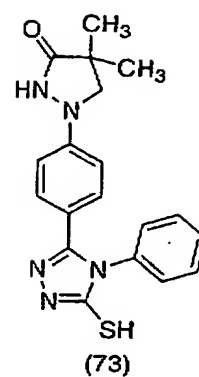
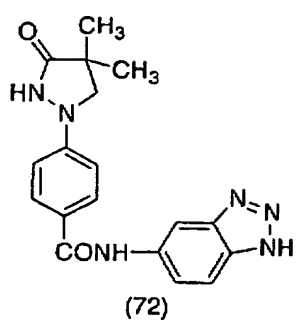
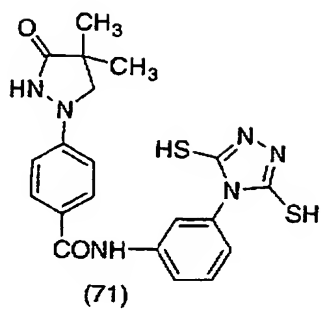
【0285】

【化 4 1】



【 0 2 8 6 】

【化 4 2】



【0 2 8 7】

本発明の化合物は公知の方法にならって容易に合成することが出来る。

本発明の一般式 (I) の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同時に2種以上の化合物を用いることも好ましい。2種類以上の化合物を用いる場合、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が異なってもよい。

【0288】

本発明の一般式 (I) の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また乳剤層に使用するのが好ましいが、乳剤層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルさらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。

【0289】

本発明の一般式 (I) の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸または塩基によってpHを適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

【0290】

8) ハロゲン化銀の複数併用

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる

。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0 2 9 1】

9) ハロゲン化銀の塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材 1 m²当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m²であることが好ましく、0.07～0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.05～0.3g/m²であることが最も好ましい。有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、より好ましくは0.02モル以上0.3モル以下、さらに好ましくは0.03モル以上0.2モル以下である。

【0 2 9 2】

1 0) ハロゲン化銀と有機酸銀の混合

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0 2 9 3】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0294】

(バインダー)

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0295】

有機銀塩含有層が溶媒の60質量%以上が水である場合にはスチレンーブタジエン共重合体のポリマーラテックスをバインダーに用いることが好ましく、溶剤の60質量%以上が有機溶剤である場合にはポリビニルブチラールをバインダーに用いる事が好ましい。

【0296】

感光性層の塗布液溶媒の60重量%以上が水である場合には、バインダーの60重量%以上100重量%以下がポリマーラテックスであることが好ましく、さらに好ましくは80重量%以上100重量%以下がポリマーラテックスであり、このポリマーラテックスにはスチレンーブタジエン共重合体ポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0297】

感光性層の塗布液溶媒の60重量%以上が有機溶媒である場合には、バインダ

一の60重量%以上100重量%以下がポリビニルブチラールであることが好ましく、さらに好ましくは80重量%以上100重量%以下がポリビニルブチラールである。

【0298】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は -20°C 以上 80°C 以下であることが好ましく、 0°C ～ 70°C であることがより好ましく、 10°C 以上 65°C 以下であることが更に好ましい。

【0299】

なお、本明細書において T_g は下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーは $i=1$ から n までの n 個のモノマー成分が共重合しているとする。 X_i は i 番目のモノマーの重量分率 ($\sum X_i = 1$)、 T_{gi} は i 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。ただし \sum は $i=1$ から n までの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値 (T_{gi}) はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience、1989))の値を採用した。

【0300】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が 20°C 以上のものとガラス転移温度が 20°C 未満のものを組み合わせて用いてもよい。 T_g の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均 T_g が上記の範囲に入ることが好ましい。

【0301】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒 (水溶媒) に可溶または分散可能である場合に、特に 25°C 60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が 2.5 mS/cm 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0302】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に 70 質量% 以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0303】

また「 25°C 60% RH における平衡含水率」とは、 25°C 60% RH の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 W_1 と 25°C で絶乾状態にあるポリマーの重量 W_0 を用いて以下のように表すことができる。

25°C 60% RH における平衡含水率 $= [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$ (質量%)

【0304】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0305】

本発明のバインダーポリマーの 25°C 60% RH における平衡含水率は 2 質量% 以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.01 質量% 以上 1.5 質量% 以下、さらに好ましくは 0.02 質量% 以上 1 質量% 以下が望ましい。

【0306】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は $1 \sim 50000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

。

【0307】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0308】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【0309】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T_g61℃)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T_g59℃)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T_g-17℃)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g17℃)

P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g24℃)

P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)

P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T_g29℃)

P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)

P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)

P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、Tg43℃)

P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000、Tg47℃)

P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg23℃)

P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg20.5℃)

【 0 3 1 0 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【 0 3 1 1 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4718、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げるができる。

【 0 3 1 2 】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上

ブレンドしてもよい。

【0313】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレンーブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレンーブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40：60～95：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0314】

本発明に用いることが好ましいスチレンーブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

【0315】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0316】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が1／10～10／1、更には1／5～4／1の範囲が好ましい。

【0317】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

【0318】

本発明の画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0319】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を 30 質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は 50 質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは 70 質量%以上が良い。

好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水 100 の他、水/メチルアルコール = 90/10、水/メチルアルコール = 70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド = 80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ = 85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール = 85/10/5 などがある（数値は質量%）。

【0320】

（かぶり防止剤）

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物が含有する。

一般式（H）



【0321】

一般式（H）において、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、 Z_1 および Z_2 はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。

Q は好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【0322】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ σ_p 値

: 0.06)、塩素原子 (σp 値: 0.23)、臭素原子 (σp 値: 0.23)、ヨウ素原子 (σp 値: 0.18)、トリハロメチル基 (トリブロモメチル (σp 値: 0.29)、トリクロロメチル (σp 値: 0.33)、トリフルオロメチル (σp 値: 0.54))、シアノ基 (σp 値: 0.66)、ニトロ基 (σp 値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル (σp 値: 0.72))、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基 (例えば、アセチル (σp 値: 0.50)、ベンゾイル (σp 値: 0.43))、アルキニル基 (例えば、 $C \equiv CH$ (σp 値: 0.23))、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (σp 値: 0.45)、フェノキシカルボニル (σp 値: 0.44))、カルバモイル基 (σp 値: 0.36)、スルファモイル基 (σp 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

σp 値としては好ましくは0.2~2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。

【0323】

電子求引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリアルカルボニル基、およびアリアルスルホニル基であり、好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。

nは、0または1を表し、好ましくは1である。

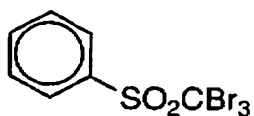
【0324】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

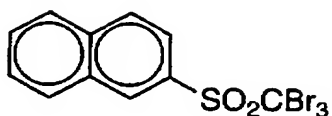
【0325】

【化43】

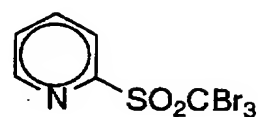
(4-1)



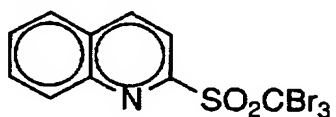
(4-2)



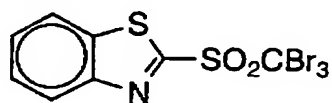
(4-3)



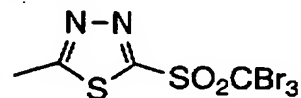
(4-4)



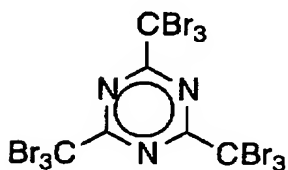
(4-5)



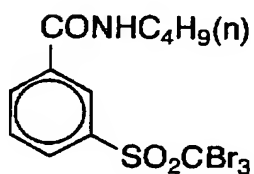
(4-6)



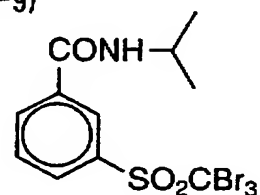
(4-7)



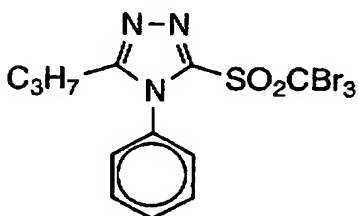
(4-8)



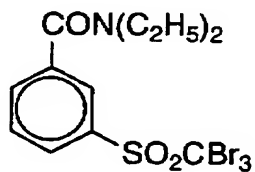
(4-9)



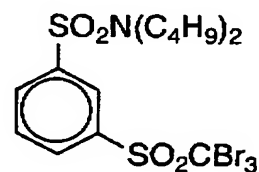
(4-10)



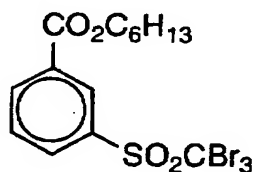
(4-11)



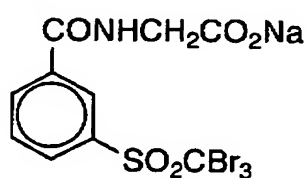
(4-12)



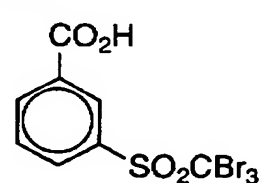
(4-13)



(4-14)



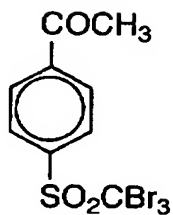
(4-15)



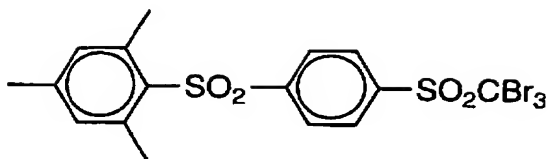
【0326】

【化 4 4】

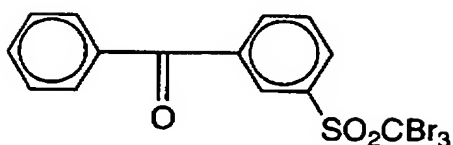
(4-16)



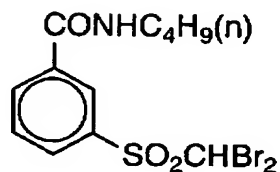
(4-17)



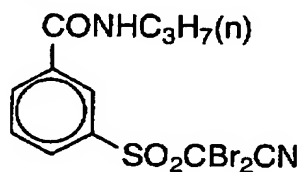
(4-18)



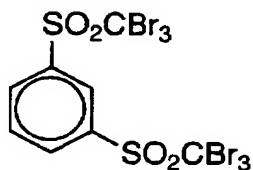
(4-19)



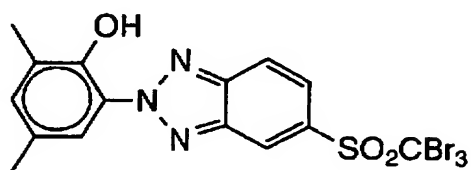
(4-20)



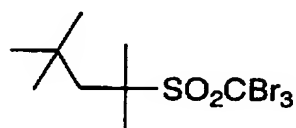
(4-21)



(4-22)



(4-23)



【0327】

本発明の一般式 (R-2) で表される還元剤とともに用いられる有機ポリハロゲン化合物は、一般式 (H) の化合物の中でも Q が環構成原子として窒素原子を含み、硫黄原子を含まないヘテロ環化合物であることが特に好ましい。

【0328】

本発明においては一般式 (H) の化合物と本発明の還元剤の添加量比率は還元剤の項で説明した範囲で用いられる。

【0329】

本発明において、一般式（H）で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

【0 3 3 0】

一般式（H）で表される化合物の融点は 2 0 0℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは 1 7 0℃以下がよい。

【0 3 3 1】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0 3 3 2】

（その他のかぶり防止剤）

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀（II）塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式（S）で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式（III）で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3 a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号 0 0 7 0、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第 7 行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

【0 3 3 3】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式（XI）で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式（II）で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加するこ

とが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【0334】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0335】

(その他の添加剤)

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0336】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許0803764A1号のp. 21, 23行～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類(フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩;例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジノン類とフタル酸類(例え

ば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸)の組み合わせ;フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩;例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジン)が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【0337】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062に記載されている。

4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0338】

(塗布液の調製および塗布)

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0339】

(層構成)

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から(a)画像形成層の上(支持体よりも遠い側

）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）または（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）または（d）の層として感光材料に設けられる。

【0340】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

【0341】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0342】

さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。

表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

【0343】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0344】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

本発明の350nm～450nm領域にピーク強度を有する光源で露光する場合は、この波長領域に最大吸収波長を有する近紫外～青色染料を用いる望ましい。

【0345】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m²程度である。

【0346】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を 0.1 以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3℃ (deg) 以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0347】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で 300～450 nm に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1\text{ mg/m}^2 \sim 1\text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0348】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400\text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300\text{ mg/m}^2$ である。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が 30 秒以上 2000 秒以下が好ましく、特に 40 秒以上 1500 秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格 (JIS) P8119「紙および板紙

のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0349】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0350】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0351】

5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【0352】

6) 膜面 pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4 ~ 6.2 の範囲である。

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

【0353】

7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としては T.H. James 著 “THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4,281,060 号、特開平 6-208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4,791,042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0354】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞

留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0355】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132に記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特願2000-206560号、特願2001-203462号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

【0356】

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

【0357】

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $100\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $30\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $10\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 0.01 ～ $10\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、 0.1 ～ $5\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲が

より好ましい。

【0358】

9) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

【0359】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0360】

10) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0361】

11) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0362】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0363】

12) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572

号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【 0 3 6 4 】

多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 3 6 5 】

2. 画像形成方法

2-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

特に、本発明の熱現像画像記録材料の露光には、青色半導体レーザーを利用した短波長領域のレーザー出力装置を用いるのが好ましい。青色半導体レーザーは、前述のように高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長

寿命で安定した出力が得られるなど極めて優れた特徴を有している。

露光波長としては、好ましくは350nm～450nmであり、より好ましくは370nm～430nmであり、特に好ましくは390nm～420nmである。

【0366】

2-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、3～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。最も好ましくは10～15秒である。

【0367】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0368】

2-3. システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39～55に記載されており、

それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル（株）が提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0369】

3. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。特に医療診断用の熱現像感光材料が好ましい。

【0370】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

1. PET支持体の作成、および下塗り

1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4 (重量比) 中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融し、その後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0371】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 μ mのロールを得た。

【0372】

2) 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 K V A モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m / 分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【0373】

3) 下塗り

3-1) 下塗層塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製 ペスレジン A-520 (30 質量% 溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10 質量% 溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$)	0.91g
蒸留水	935ml

【0374】

処方② (バック面第 1 層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分 40 質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- トリアジンナトリウム塩 8 質量% 水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量% 水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0375】

処方③ (バック面側第 2 層用)

$\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ (9/1 質量比、平均粒径 $0.038 \mu\text{m}$ 、17 質量% 分散物)	84 g
ゼラチン (10 質量% 水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロース TC-5 (2 質量% 水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0376】

3-2) 下塗り

上記厚さ175 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウエット塗布量が6.6 ml/m^2 (片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウエット塗布量が5.7 ml/m^2 になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウエット塗布量が7.7 ml/m^2 になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0377】

2. バック層

2-1) バック層塗布液の調製

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン60g、ポリアクリルアミド24.5g、1mol/lの水酸化ナトリウム2.2g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 μm 、粒径標準偏差0.4)2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.3g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス(共重合比5/95)8.3gを混合し、水にて全体を818mlとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0378】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンス

ルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤（F-1）2%水溶液を5.4m、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5／95）6.0g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

【0379】

2-2) バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液をゼラチン塗布量が 0.88 g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.2 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0380】

3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

3-1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤の調製

（ハロゲン化銀乳剤1の調製）

蒸留水1420mlに1質量%ヨウ化カリウム溶液4.3mlを加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン36.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、 42°C に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え195.6mlに希釈した溶液Aとヨウ化カリウム21.8gを蒸留水にて容量218mlに希釈した溶液Bを一定流量で9分間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。

【0381】

さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cとヨウ化カリウム60gを蒸留水にて容量600mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で120分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム（III）酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒

後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0382】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 B をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。

N,N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量%メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

【0383】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 18% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0384】

(ハロゲン化銀乳剤 2 の調製)

反応溶液の温度を 65℃ に変更し、2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの 5%メタノール溶液 5 ml を溶液 A と B の添加後に添加したこと以外はハロゲン化銀乳剤 1 と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤 2 を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.075 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 23% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0385】

(ハロゲン化銀乳剤3の調製)

反応溶液の温度を27℃に変更したこと以外はハロゲン化銀乳剤1と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤3を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.022 μ m、球相当径の変動係数17%の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

【0386】

(塗布液用混合乳剤Aの調製)

ハロゲン化銀乳剤1とハロゲン化銀乳剤2とハロゲン化銀乳剤3を銀モル比として5:2:3になる量を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1 kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2 gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1 kgあたり0.34 gとなるように1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を添加した。

【0387】

さらに「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物2と20と26をそれぞれハロゲン化銀の銀1モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

【0388】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

<再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R) 100kgを、1200kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10 μ mのフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kgのイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96モル%、それ以外にリグノセリン酸がモル2%、アラキジン酸が2モル%、エルカ酸0.001モル%含まれていた

。

【0389】

＜脂肪酸銀分散物の調製＞

再結晶ベヘン酸88kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、*t*-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの *t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

。

【0390】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0391】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0392】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0393】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を1150kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0394】

3) 還元剤分散物の調製

還元剤（種類は表1記載）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を80℃で5時間を標準時間として加熱処理し、還元剤分散物を得た。加熱時間は還元剤粒子のメジアン径が0.40μmになるように調整した。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.4μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

還元剤粒子のメジアン径、最大粒子径は堀場製作所製LA-920を用いて測定した。以下の他分散物のメジアン径、最大粒子径も同様に測定した。

【0395】

4) 水素結合性化合物分散物の調製

水素結合性化合物-1 (トリ (4-*t*-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物-1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.45 μ m、最大粒子径1.3 μ m以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0396】

5) 現像促進剤分散物、色調調整剤分散物の調製

(現像促進剤-1分散物の調製)

現像促進剤-1を10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.48 μ m、最大粒子径1.4 μ m以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0397】

(現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物の調製)

現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

【0398】

6) ポリハロゲン化合物分散物の調製

(有機ポリハロゲン化合物—1分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物—1 (トリブロモメタンスルホニルベンゼン) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物—1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0399】

(有機ポリハロゲン化合物—2分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物—2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を 40°C で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物—2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

。

【0400】

7) フタラジン化合物溶液の調整

8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1(6-イソプロピルフタラジン)の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0401】

8) メルカプト化合物-1の調整

メルカプト化合物-1(1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩)20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0402】

9) 顔料-1分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0403】

10) SBRラテックス液の調製

SBRラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤(パイオニンA-43-S(竹本油脂(株)製):固形分48.5%)7.73g、1mol/リットルNaOHを14.06ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15g、スチレン255g、アクリル酸11.25g、tert-ブチルメルカプタン3.0gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875gを水50mlに溶解した液を

添加し、そのまま 5 時間攪拌した。

さらに 90℃ に昇温して 3 時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1 mol / リットルの NaOH と NH₄OH を用いて Na⁺ イオン : NH₄⁺ イオン = 1 : 5.3 (モル比) になるように添加処理し、pH 8.4 に調整した。その後、孔径 1.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBR ラテックスを 774.7 g 得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度 3 ppm であった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145 ppm であった。

【0404】

上記ラテックスは平均粒径 90 nm、T_g = 17℃、固形分濃度 44 質量%、25℃60%RH における平衡含水率 0.6 質量%、イオン伝導度 4.80 mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計 CM-30S 使用し、ラテックス原液 (44 質量%) を 25℃ にて測定)、pH 8.4

【0405】

3-2. 塗布液の調整

1) 画像形成層塗布液の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 1000g、水 276ml に顔料-1 分散物、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物 (量は表 1 記載)、有機ポリハロゲン化合物-2 分散物 (量は表 1 記載)、フタラジン化合物-1 溶液、SBR ラテックス (T_g: 17℃) 液、還元剤分散物 (量と種類は表 1 記載)、水素結合性化合物-1 分散物、現像促進剤-1 分散物、現像促進剤-2 分散物、色調調整剤-1 分散物、メルカプト化合物-1 水溶液を順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A を添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0406】

表 1 中の実験番号 1 で用いた感材の画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No.1 ローター、60rpm) で 28 [mPa · s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターを使用した 25℃ での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒]

においてそれぞれ242、63、48、28、21[mPa・s]であった。

【0407】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.38 mg であった。

【0408】

2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200 mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、9.1ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

表1中の実験番号1で用いた感材の塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で62[mPa・s]であった。

【0409】

3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

表1中の実験番号1で用いた感材の塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で22[mPa・s]であった。

【0410】

4) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチル
 アクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重
 量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤（F-1
 ）の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の2質量%水溶液を5.4
 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリ
 メチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4g、ポリメチルメタクリレート
 微粒子（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/
 L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加
 して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445
 mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.
 $3\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

表1中の実験番号1で用いた感材の塗布液の粘度はB型粘度計 40°C （No.1ロー
 ター, 60rpm）で $20[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0411】

3-3. 熱現像感光材料の作製

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層、中間層、表面保護層第1層、
 表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像
 感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層は 31°C に、表面保護
 層第1層は 36°C に、表面保護層第2層は 37°C に温度調整した。

【0412】

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

ベヘン酸銀	5.27
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	量は表1記載
ポリハロゲン化合物-2	量は表1記載
フタラジン化合物-1	0.18
SBRラテックス	9.43
還元剤	量と種類は表1記載
水素結合性化合物-1	0.28

現像促進剤－ 1	0 . 0 2 5
現像促進剤－ 2	0 . 0 2 0
色調調整剤－ 1	0 . 0 0 8
メルカプト化合物－ 1	0 . 0 0 6
ハロゲン化銀（A g として）	0 . 0 4 6

【 0 4 1 3 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

支持体は塗布前にイオン風にて除電し、塗布はスピード160m/minで行った。塗布乾燥条件は各試料に対して以下の範囲で調整し、もっとも安定した面状が得られる条件に設定した。

コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mm。

減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却。

無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿。

引き続き、膜面を70～90℃になるように加熱し、加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【 0 4 1 4 】

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

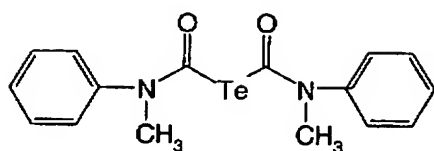
【 0 4 1 5 】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

【 0 4 1 6 】

【化 4 5】

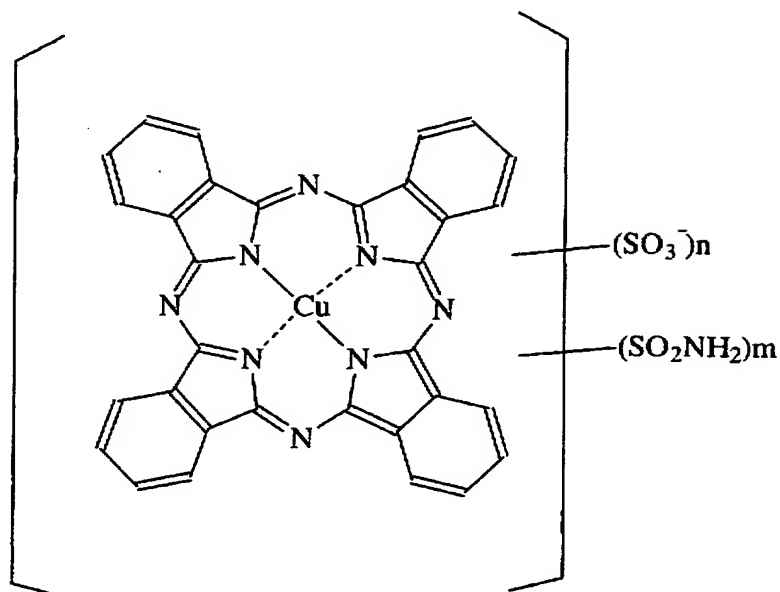
テルル増感剤 C



【0 4 1 7】

【化 4 6】

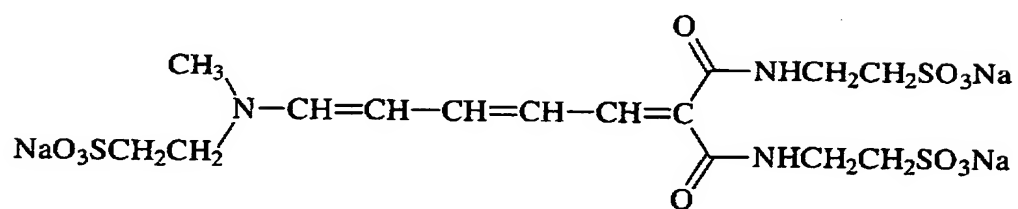
青色染料化合物 - 1



$$n = 1 \sim 3$$

$$m = 1 \sim 3$$

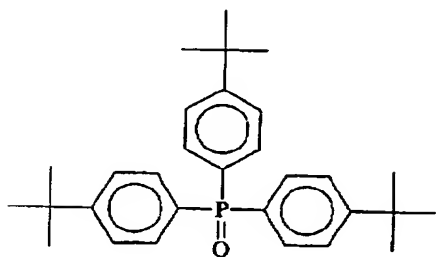
黄色染料化合物 - 1



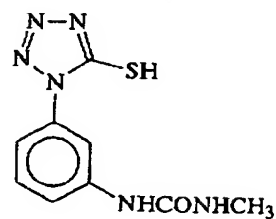
【0 4 1 8】

【化 47】

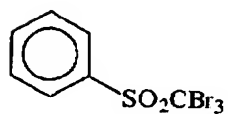
(水素結合性化合物-1)



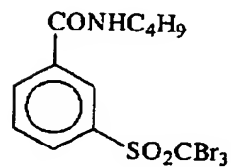
(メルカプト化合物-1)



(ポリハロゲン化合物-1)



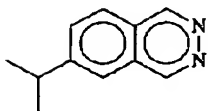
(ポリハロゲン化合物-2)



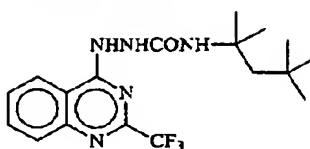
【0419】

【化 4 8】

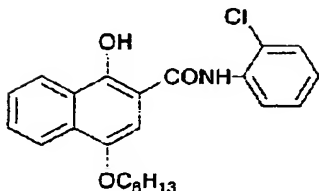
(フタラジン化合物-1)



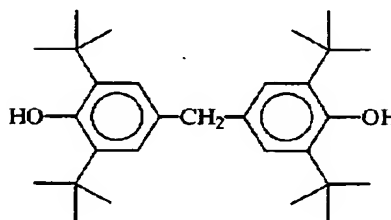
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)

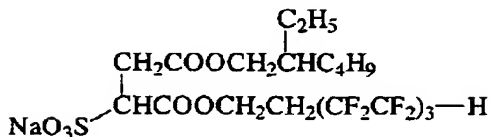
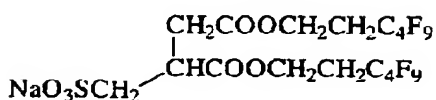


(色調調整剤-1)



(F-1)

(F-2)



【0 4 2 0】

4. 評価

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10μm/PE 12μm/アルミ箔9μm/Ny 15μm/カーボン3%を含むポリエチレン50μm。

酸素透過率: 0.02ml/atm・m²・25℃・day、水分透過率: 0.10g/atm・m²・25℃・day。

【0 4 2 1】

試料は富士メディカルドライレーザーイメジャーFM-DPLの露光部に半導体レーザー光源として日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザーを

実装し、ビーム径を $100\ \mu\text{m}$ に絞った。レーザー光の感光材料面での照度を 0 および $1\text{ mW/mm}^2 \sim 1000\text{ mW/mm}^2$ の間で変化させて 10^{-6} 秒で露光を行った。レーザー光の発振波長は 405 nm であった。熱現像は 4 枚のパネルヒーターを $112^\circ\text{C} - 118^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C}$ に設定し、搬送速度を速めて合計 12 秒になるように現像した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

【0422】

(感度、階調)

得られた画像を濃度計に濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作成した。未露光の部分の光学濃度を被りとし、また濃度 3.0 の光学濃度が得られる露光量の逆数を感度とし、感光材料 1 の感度を 100 とし相対値で表した。

光学濃度 2 と光学濃度 0.25 の平均コントラストを下記ガンマで算出した。

ガンマ = (光学濃度 2.0 - 光学濃度 0.25) / (対数 (被り濃度 + 光学濃度 2.0 を与える露光量) - 対数 (被り濃度 + 光学濃度 0.25 を与える露光量))

【0423】

(生保存性のテスト)

露光前の試料を 40°C 40% RH の環境下に 30 日保存した後に露光、熱現像処理を行ったサンプルと、冷蔵保存して露光、熱現像したサンプルとのかぶり濃度の差を測定し、 ΔD_{min} で表した。 ΔD_{min} の値が小さい方が保存安定性に優れることを意味する。

【0424】

(光熱画像保存性テスト)

熱現像後試料を 30°C 70% RH 環境で、蛍光灯下で試料に 1000 ルクスの光があたるようにし、1 週間放置後の D_{min} 変化を測定し、 D_{min} 変化が少ない試料が光熱画像保存性に優れるサンプルである。

【0425】

結果を表 1 に示した。本発明の試料は、医療用画像として十分な階調を持ち、高感度で画像保存性が優れ、かつ良好な生保存性を示した。

従来、感光性ハロゲン化銀としてヨウ化銀乳剤を用いた熱現像感光材料は、現像抑制が強いために、実用的な感度と階調と保存性をバランス良く成り立たせる

ことが難しかった。本発明のポリハロゲン化合物を選ばれた還元剤との特定の比率を選択することにより、ヨウ化銀系の困難な問題が解決し得ることは、全く予想外の事であり、熱現像感光材料におけるヨウ化銀乳剤の特異な作用効果の解明と数多い素材の種類、量を検討によって始めて得られたものである。

【 0 4 2 6 】

【表 1】

実験 番号	還元剤-1		有機ポリハ ロゲン化合 物-1		有機ポリハ ロゲン化合 物-2		一般式 (H)/(R-1or2) のモル比	α 化合物	フレッシュ写真性		生 保存性 ΔD_{min}	光熱画像 保存性 ΔD_{min}	備考
	種類	量(mol/m ²)	量(mol/m ²)	量(mol/m ²)	量(mol/m ²)	量(mol/m ²)			Dmin	感度 階調			
1	1-3	2.0×10^{-3}	3.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	0.48	2	0.16	100	2.8	0.00	好ましい本発明
2	1-3	2.0×10^{-3}	3.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	0.48	-	0.14	43	1.8	0.00	本発明
3	2-1	3.0×10^{-3}	3.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.8×10^{-4}	0.32	20	0.16	97	2.8	0.00	好ましい本発明
4	2-1	3.0×10^{-3}	1.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	0.18	20	0.16	105	2.8	0.00	好ましい本発明
5	2-1	3.0×10^{-3}	0.6×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.05	20	0.16	107	2.9	0.00	比較例
6	1-3	2.0×10^{-3}	0.6×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.08	2	0.16	107	2.9	0.00	比較例
7	2-2	3.0×10^{-3}	1.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	0.18	26	0.16	104	2.9	0.00	好ましい本発明
8	2-2	1.0×10^{-3}	0.6×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.05	26	0.16	106	2.9	0.00	比較例
9	1-9	2.0×10^{-3}	1.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	0.24	2	0.16	103	2.8	0.00	好ましい本発明

x化合物=1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出する化合物(量ハロゲン化銀1モル当たり 2×10^{-3} モル)

【0427】

【発明の効果】

本発明によれば、医療画像用途に適した熱現像感光材料であって、350 nm
～ 450 nm のレーザー光で露光後、熱現像することによって、高い感度と優れた
階調、画像保存性、および生保存性に優れた熱現像感光材料が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 350 nm～450 nm のレーザー光で露光、熱現像することによって、優れた階調、色調の画像が得られる医療画像用途に適した高感度の熱現像感光材料が提供される。

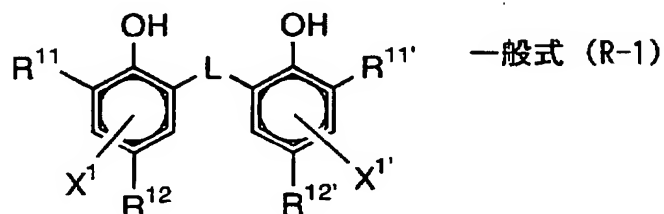
【解決手段】 支持体の一面上に少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 40 モル%～100 モル%であり、下記の一般式 (R-1) で表される還元剤と、下記一般式 (H) で表される化合物を含有し、一般式 (H) の化合物／一般式 (R-1) の化合物のモル比が 0.2 以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (H)



一般式 (R-1)

【化 1】



【選択図】 なし

特願 2002-361908

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社